

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13315.3MDT	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 02017	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12/07/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 13/07/1999

Déposant

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant, la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02017

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 H01B1/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	Y. CAO, ET AL.: "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers" SYNTHETIC METALS, vol. 48, 1992, pages 91-97, XP000195647 Elsevier Sequoia, Lausanne, CH ISSN: 0379-6779 cité dans la demande le document en entier	1, 15, 18
A	WO 98 05040 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 5 février 1998 (1998-02-05) cité dans la demande le document en entier	1, 15, 18



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

English, R



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02017

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 783 111 A (O. IKKALA, ET AL.) 21 juillet 1998 (1998-07-21) colonne 15, ligne 16 - ligne 32 -----	1, 15, 18



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête internationale No

PCT/FR 00/02017

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9805040 A	05-02-1998	FR 2751660 A EP 0916141 A	30-01-1998 19-05-1999
US 5783111 A	21-07-1998	CN 1130390 A,B DE 69422108 D DE 69422108 T EP 0643397 A WO 9506685 A JP 7126384 A	04-09-1996 20-01-2000 31-05-2000 15-03-1995 09-03-1995 16-05-1995



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DES TERMES, Monique
Brevatome
3, Rue du Docteur Lancereaux
F-75008 Paris
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 19 septembre 2000 (19.09.00)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13315.3MDT	
Demande internationale no PCT/FR00/02017	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 juillet 2000 (12.07.00)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 13 juillet 1999 (13.07.99)
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un **astérisque(*)** figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les **lettres "NR"** figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
13 juil 1999 (13.07.99)	99/09088	FR	23 août 2000 (23.08.00)

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Ellen Moyse no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---



REQUETE PCT

B13315.3MDT

Projet (NON destiné à la présentation) imprimé le 17.08.2000 04:11:45 PM

0	Réservé à l'office récepteur	
0-1	Demande internationale No.	
0-2	Date du dépôt international	
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	
0-4	Formulaire - PCT/RO/101 Requête PCT	
0-4-1	Préparé avec	PCT-EASY Version 2.90 (mis à jour 10.05.2000)
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	B13315.3MDT
I	Titre de l'invention	UTILISATION D'ACIDES SULFONIQUES ET PHOSPHONIQUES COMME DOPANTS DE FILMS CONDUCTEURS DE POLYANILINE ET DE MATERIAUX COMPOSITES CONDUCTEURS A BASE DE POLYANILINE
II	Déposant	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour	Tous les Etats désignés sauf US
II-4	Nom	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
II-5	Adresse:	31-33, rue de la Fédération F-75752 PARIS 15ème France
II-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
II-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
II-8	No. de téléphone	01 69 08 82 93
II-9	No de télécopieur:	01 69 08 82 92
III-1	Déposant et/ou inventeur	
III-1-1	Cette personne est :	Déposant seulement
III-1-2	Déposant pour	Tous les Etats désignés sauf US
III-1-4	Nom	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
III-1-5	Adresse:	3, rue Michel Ange F-75794 PARIS CEDEX 16 France
III-1-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-1-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR



REQUETE PCT

B13315.3MDT

Original (pourPRESENTATION) - imprimé le 12.07.2000 11:10:20 AM

III-2	Déposant et/ou inventeur	Déposant et inventeur
III-2-1	Cette personne est :	US seulement
III-2-2	Déposant pour	OLINGA, Thomas
III-2-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	12, rue Gabriel Péri
III-2-5	Adresse:	F-38000 GRENOBLE
		France
III-2-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-2-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
III-3	Déposant et/ou inventeur	Déposant et inventeur
III-3-1	Cette personne est :	US seulement
III-3-2	Déposant pour	PRON, Adam
III-3-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	55, rue de Stalingrad
III-3-5	Adresse:	F-38100 GRENOBLE
		France
III-3-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-3-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
III-4	Déposant et/ou inventeur	Déposant et inventeur
III-4-1	Cette personne est :	US seulement
III-4-2	Déposant pour	TRAVERS, Jean-Pierre
III-4-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	14, rue Stendhal
III-4-5	Adresse:	F-38400 SAINT-MARTIN D'HERES
		France
III-4-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-4-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
IV-1	Mandataire ; Représentant commun ou adresse pour la correspondance. La personne nommée ci-dessous est/ a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	mandataire
IV-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	DES TERMES, Monique
IV-1-2	Adresse:	c/o BREVATOME
		3, rue du Docteur Lancereaux
		F-75008 PARIS
		France
IV-1-3	No. de téléphone	01 53 83 94 00
IV-1-4	No de télécopieur:	01 45 63 83 33
IV-1-5	Courrier électronique:	spibrev@easynet.fr
V	Désignation d'Etats	
V-1	Brevet régional (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT



REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 12.07.2000 11:10:20 AM


V-2	Brevet national (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	JP US	
V-5	Déclaration concernant les désignations de précaution Outre les désignations faites sous les rubriques V-1, V-2 et V-3, le déposant fait aussi, conformément à la règle 4.9.b), toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation(s) indiquée(s) dans la rubrique V-6 ci-dessous. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité sera considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai.		
V-6	Exclusion(s) des désignations de précaution	NEANT	
VI-1	Revendication de priorité d'une demande nationale antérieure		
VI-1-1	Date du dépôt	13 juillet 1999 (13.07.1999)	
VI-1-2	Numéro	99 09088	
VI-1-3	Pays	FR	
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)	
VII-2	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche		
VII-2-1	Date	06 avril 2000 (06.04.2000)	
VII-2-2	Numéro	FA 577138	
VII-2-3	Pays (ou office régional)	EP	
VIII	Bordereau	Nombre de feuilles	Dossier(s) électronique(s) joint(s)
VIII-1	Requête	4	-
VIII-2	Description	22	-
VIII-3	Revendications	7	-
VIII-4	Abrégé	1	abr-b13315mdt.txt
VIII-5	Dessins	1	-
VIII-7	TOTAL	35	



REQUETE PCT

B13315.3MDT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 12.07.2000 11:10:20 AM

	Eléments joints	Document(s) papier joint(s)	Dossier(s) électronique(s) joint(s)
VIII-8	Feuille de calcul des taxes	✓	-
VIII-9	Pouvoir distinct signé	✓	-
VIII-10	Copie du pouvoir général	référence n° PG 07085	-
VIII-12	Document(s) de priorité	Elément(s) VI-1	-
VIII-16	Disquette PCT-EASY	-	disquette
VIII-17	Autre (préciser) :	Liste des mandataires Brevatome	-
VIII-18	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé	Pas de figure	
VIII-19	Langue de dépôt de la demande internationale	français	
IX-1	Signature du déposant ou du mandataire		
IX-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	DES TERMES, Monique	

RESERVE A L'OFFICE RECEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	
10-2	Dessins:	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale:	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

RESERVE AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	---	--



PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

B13315.3MDT

Original (pour PRÉSENTATION) - imprimé le 12.07.2000 11:10:20 AM

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

0	Réservé à l'office récepteur		
0-1	Demande internationale No.		
0-2	Timbre à date de l'office récepteur		
0-4	Formulaire - PCT/RO/101 (Annexe)		
0-4-1	Feuille de calcul des taxes PCT Préparé avec	PCT-EASY Version 2.90 (mis à jour 10.05.2000)	
0-9	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	B13315.3MDT	
2	Déposant	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, et al.	
12	Calcul des taxes prescrites	Montant total des taxes/multiplicateur	Montant total (FRF)
12-1	Taxe de transmission T	⇒	400
12-2	Taxe de recherche S	⇒	6 198.79
12-3	Taxe internationale Taxe de base (30 premières feuilles) b1	2 682.86	
12-4	Feuilles suivantes	5	
12-5	Montant additionnel (X)	59.04	
12-6	Montant total additionnel b2	295.2	
12-7	b1 + b2 = B	2 978.06	
12-8	Taxes de désignation Nombre de désignations indiquées dans la demande internationale	3	
12-9	Number of designation fees payable (maximum 8)	3	
12-10	Montant de la taxe de désignation (X)	577.24	
12-11	Montant total des taxes de désignation D	1 731.72	
12-12	Réduction de taxe PCT-EASY R	-826.51	
12-13	Montant total de la taxe internationale (B+D-R) I	⇒	3 883.27
12-17	TOTAL DES TAXES DUES (T+S+I+P)	⇒	10 482.06
12-19	Mode de paiement	autorisation de débiter un compte de dépôt	
12-20	Instructions concernant le compte de dépôt L'office récepteur:	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)	
12-20-1	est autorisé à débiter mon compte de dépôt du total des taxes indiqué ci-dessus	✓	



PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

2/2

B13315.3MDT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 12.07.2000 11:10:20 AM

12-20-2	est autorisé à débiter mon compte de dépôt de tout montant manquant, ou à le créditer de tout excédent, dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-21	Compte de dépôt No.	024
12-22	Date	12 juillet 2000 (12.07.2000)
12-23	Nom et signature	Catherine DUPONT

MESSAGES DE VALIDATION ET REMARQUES

13-2-1	Messages de validation Requête	Vert? Le titre de l'invention doit être bref et précis. Prière de vérifier.
13-2-2	Messages de validation Etats	Vert? Il est possible d'effectuer davantage de désignations. Les Etats suivants n'ont pas été désignés: AP: (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW); EA: (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); OA: (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG); AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, LI, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW. Prière de vérifier.
13-2-8	Messages de validation Paiement	Vert? Prière de vérifier que vous avez bien un compte de dépôt auprès de l'office récepteur.





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : H01B 1/12	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/05040 (43) Date de publication internationale: 5 février 1998 (05.02.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01408 (22) Date de dépôt international: 28 juillet 1997 (28.07.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/09521 29 juillet 1996 (29.07.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75015 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PRON, Adam [PL/PL]; Appartement 7, Westerplatte 3, PL-31-033 Cracovie (PL). NICOLAU, Yann-Florent [FR/FR]; 266, chemin La Touvière, F-38330 Saint-Nazaire-les-Eymes (FR). NECHTSCHHEIN, Maxime [FR/FR]; 991, route de la Relatière, F-38410 Saint-Martin-d'Uriage (FR). GENOUD, Françoise [FR/FR]; 10, rue Helbrenner, F-38100 Grenoble (FR). (74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: COMPOSITION FOR PRODUCING A CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL CONTAINING A POLYANILINE, AND RESULTING COMPOSITE MATERIAL (54) Titre: COMPOSITION POUR LA FABRICATION D'UN MATERIAU COMPOSITE CONDUCTEUR CONTENANT UNE POLYANILINE ET MATERIAU COMPOSITE OBTENU A PARTIR DE CETTE COMPOSITION (57) Abstract <p>Compositions for producing composite materials containing a polyaniline are disclosed. The compositions consist of a solution of the following components in a solvent such as m-cresol: (a) a conductive polyaniline protonated by a protonating agent capable of promoting polyaniline dissolution in the solvent, e.g. phenylphosphonic acid; (b) an insulating polymer selected, e.g., from cellulose polymers and polyvinyl chlorides, e.g. cellulose acetate; and (c) an insulating plasticiser such as a mixture of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and triphenyl phosphate. The solution may be cast and the solvent evaporated off to give a flexible film of conductive composite material having good electrical and mechanical properties.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne des compositions pour la fabrication de matériaux composites contenant une polyaniline. Ces compositions sont constituées par une solution dans un solvant tel que le m-crésol des constituants suivants: a) une polyaniline conductrice protonée par un agent protonant apte à favoriser la dissolution de la polyaniline dans le solvant, par exemple l'acide phénylphosphonique, b) un polymère isolant choisi par exemple parmi les polymères cellulose et les poly(chlorure de vinyle) tel que l'acétate de cellulose, et c) un plastifiant isolant tel qu'un mélange de phtalate de diméthyle, phtalate de diéthyle et phosphate de triphényle. Par coulé de cette solution et évaporation du solvant, on peut obtenir un film flexible de matériau composite conducteur ayant de bonnes propriétés électriques et mécaniques.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION POUR LA FABRICATION D'UN MATERIAU COMPOSITE
CONDUCTEUR CONTENANT UNE POLYANILINE ET MATERIAU
COMPOSITE OBTENU A PARTIR DE CETTE COMPOSITION

5

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention a pour objet la fabrication de matériaux composites conducteurs de l'électricité contenant une polyaniline.

Elle concerne en particulier la fabrication de films conducteurs, hautement transparents, ayant de bonnes propriétés mécaniques, qui comprennent une matrice hôte de polymère isolant dans laquelle est répartie une polyaniline conductrice conférant à l'ensemble une conductivité électrique.

Des films de ce type peuvent être utilisés en particulier dans le blindage électrostatique ou les vitrages dégivrants.

20

Etat de la technique antérieure

Pour obtenir la conductivité électrique avec des matériaux composites de ce type, il est nécessaire que le polymère conducteur qui constitue la phase conductrice, forme un réseau continu dans le matériau. Ceci ne peut être obtenu qu'à partir d'un certain seuil appelé « seuil de percolation », qui peut être défini comme la fraction volumique minimale de phase conductrice qui rend le matériau conducteur à l'échelle macroscopique. Ce seuil de percolation peut être déterminé à partir de la formule suivante :

$$\sigma(f) = c(f-f_c)^c.$$

dans laquelle :

σ représente la conductivité,

c est une constante,

5 t est l'exposant critique,

f représente la fraction volumique de la phase conductrice,

f_c est la fraction volumique de la phase conductrice au seuil de percolation.

10 La publication faite par M.A. Knackstedt et A. P. Roberts dans Macromolecules, 29, 1996, pp. 1369-1371, donne des explications sur le seuil de percolation.

15 Ce seuil dépend fortement de la morphologie de la phase conductrice. Ainsi, lorsque la phase conductrice est constituée de noir de carbone ou de métaux, le seuil de percolation est généralement très élevé et très souvent supérieur à 0,5. On a toutefois réalisé récemment des matériaux composites dont la phase conductrice est formée de noir de carbone, qui
20 présentent un seuil de percolation très inférieur (0,4 % en poids), comme il est décrit par Gubbels et al dans Macromolécules, 28, 1995, pp. 1559-1566.

25 Dans le cas de matériaux composites où la phase conductrice est constituée d'un polymère conducteur, on peut atteindre des seuils de percolation inférieurs en utilisant des techniques de fabrication à partir d'une solution ou des techniques de fabrication par compression à chaud d'un mélange de polymères à l'état
30 solide.

Le document US-A-5 232 631 décrit la fabrication de matériaux composites à partir d'une solution du polymère isolant formant la matrice hôte et

d'une polyaniline conductrice dans un solvant. Dans ce cas, on fait réagir tout d'abord la polyaniline avec un agent protonant approprié qui permet de la rendre soluble dans un solvant organique approprié. On utilise
5 ensuite la solution pour former un film par coulée et évaporation du solvant. On peut atteindre avec ces techniques des seuils de percolation très bas et des conductivités élevées.

Le document EP-A- 0 643 397 décrit la
10 fabrication de matériaux composites conducteurs comprenant également une matrice hôte de polymère isolant dans laquelle est réparti un polymère conducteur constitué par une polyaniline, qui est obtenu par moulage par compression à chaud d'un mélange
15 du polymère conducteur et du polymère isolant auquel on ajoute généralement un plastifiant. Comme précédemment la polyaniline peut être protonée par un agent protonant organique et le compatibilisant peut être constitué par un composé aromatique qui, lors de la
20 fabrication du matériau, dissout la polyaniline conductrice et forme une association moléculaire forte avec celle-ci, et d'autre part assure la compatibilité entre la polyaniline et le polymère isolant.

Bien que les procédés en solution donnent de
25 bons résultats en ce qui concerne le seuil de percolation, il est toujours d'un grand intérêt d'abaisser ce seuil afin d'obtenir des matériaux présentant une conductivité électronique élevée contenant moins de polymère conducteur (polyaniline) et
30 possédant de ce fait de meilleures propriétés mécaniques et optiques.

En effet, dans le cas de matériaux composites conducteurs contenant une polyaniline, l'abaissement du

seuil de percolation est très intéressant pour les raisons suivantes :

1) En raison des coefficients d'extinction élevés des polyanilines pour la lumière bleue et rouge, des films verts, hautement transparents ne peuvent être obtenus qu'à condition d'utiliser de très faibles teneurs en polyaniline.

2) les propriétés mécaniques de la matrice hôte de polymère isolant ne peuvent être conservées qu'avec une faible teneur en polyaniline dans le matériau composite.

Exposé de l'invention

La présente invention a précisément pour objet des compositions pour la fabrication d'un matériau composite conducteur à partir de solutions, qui permettent d'obtenir des conductivités élevées avec des quantités moins importantes de polymère conducteur.

Selon l'invention, la composition est constituée par une solution dans un solvant des constituants suivants :

a) une polyaniline conductrice protonée par un agent protonant apte à favoriser la dissolution de la polyaniline dans le solvant,

b) un polymère isolant, et

c) un plastifiant du polymère isolant.

Dans cette composition, la présence d'un plastifiant du polymère isolant permet de façon inattendue d'abaisser le seuil de percolation du matériau composite et d'obtenir des conductivités élevées. Ainsi, dans ce matériau le plastifiant permet non seulement de donner une flexibilité au polymère

isolant, mais de plus d'empêcher la formation d'agrégats de polyaniline en affaiblissant les forces d'adhésion entre les grains de polyaniline. Ceci conduit à une meilleure dispersion de la polyaniline dans la matrice hôte de polymère isolant et favorise la formation d'un réseau continu de polyaniline conductrice dans le composite. Ceci permet, comme on le verra plus loin, d'abaisser le seuil de percolation du matériau composite d'un facteur de 10, celui-ci étant par exemple supérieur à 0,04 en l'absence de plastifiant et devenant égal à environ 0,004 avec le plastifiant.

Dans la composition de l'invention, les polymères isolants susceptibles d'être utilisés sont des polymères fabriqués généralement à l'état plastifié comme les poly(chlorure de vinyle) et les polymères cellulosiques.

Avantageusement, on utilise comme polymère isolant un dérivé de cellulose tel que l'acétate de cellulose.

Les plastifiants utilisés sont choisis parmi les plastifiants habituels pour ces types de polymères. On peut utiliser en particulier, les phtalates d'alkyle et/ou d'aryle, les phosphates d'alkyle et/ou d'aryle ainsi que des mélanges de ces composés.

Avantageusement, on utilise comme plastifiant un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle.

Les polyanilines conductrices utilisées dans l'invention sont de la forme émeraaldine-sel. Elles peuvent être substituées ou non substituées.

On peut également utiliser des polyanilines substituées telles que celles décrites dans les documents EP-A-0643 397 et US-A-0 532 631.

Dans l'invention, on utilise une polyaniline
5 protonée par un agent protonant apte à favoriser la dissolution de la polyaniline dans le solvant utilisé. Des agents protonants de ce type comprennent une fonction acide et des chaînes hydrocarbonées leur conférant un caractère tensioactif et les rendant
10 compatibles avec les solvants organiques généralement utilisés, ce qui favorise de ce fait la dissolution de la polyaniline dans le solvant.

A titre d'exemple d'agents protonants appropriés, on peut citer : les monoesters et diesters
15 aliphatiques et/ou aromatiques d'acide phosphorique, par exemple les esters alkyliques et/ou aryliques de l'acide phosphorique, les acides arylsulfoniques et les acides arylphosphoniques.

Dans le cas des esters d'acide phosphorique, on
20 préfère les monoesters et diesters aliphatiques.

De préférence, l'agent protonant est choisi dans le groupe constitué par les acides camphosulfoniques, l'acide phénylphosphonique, le phosphate de dibutyle et le phosphate de dioctyle.

25 Dans la composition de l'invention, le solvant organique peut être également de différents types mais on préfère généralement les solvants du type phénol tels que les crésols, et en particulier le méta-crésol.

Dans la composition de l'invention, les
30 concentrations des constituants a) polyaniline protonée, b) polymère isolant et c) plastifiant sont choisies de façon que l'on puisse obtenir par évaporation du solvant un matériau composite ayant une

fraction volumique en polyaniline supérieure au seuil de percolation. Généralement les rapports des concentrations pondérales du solvant, du polymère isolant et du plastifiant sont situés dans les gammes suivantes :

- 5 - acétate de cellulose/m-crésol : de 5 à 12 % en poids, et
- plastifiant/acétate de cellulose : de 30 à 60 % en poids.

Les compositions de l'invention peuvent être
10 utilisées pour la fabrication de matériaux composites, notamment sous la forme de films flexibles conducteurs, hautement transparents, par coulée de la solution, suivie d'une évaporation du solvant.

Ainsi, l'invention a encore pour objet un
15 procédé de fabrication d'un matériau composite conducteur contenant une polyaniline, qui comprend les étapes suivantes :

- 1) préparer une composition constituée par une solution dans un solvant des constituants a),
20 b) et c) présentant les caractéristiques précitées,
- 2) former à partir de ladite composition le matériau composite conducteur par évaporation du solvant.

Généralement, on prépare la composition en
25 mélangeant une première solution de la polyaniline protonée dans le solvant à une deuxième solution dans le même solvant du polymère isolant et du plastifiant.

L'invention concerne encore un matériau composite conducteur de l'électricité obtenue par ce
30 procédé, qui comprend une matrice d'acétate de cellulose dans laquelle sont répartis une polyaniline conductrice protonée et un plastifiant constitué par un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de

diéthyle et de phosphate de triphényle, le matériau ayant une conductivité électronique de 10^{-6} à 10 S/cm.

Avantageusement, la teneur en polyaniline de ce matériau est de 0,3 % à 5 % en poids.

- 5 Composition du mélange après évaporation du solvant :
- polyaniline (calculée d'après la polyaniline de base) de 0,3 à 5 % en poids ;
 - agent de protonation de 0,3 à 7 % en poids ;
 - 10 - acétate de cellulose de 60 à 70 % en poids ;
 - plastifiant de 15 à 40 %.

De préférence, la polyaniline est protonée par l'acide phénylphosphonique.

- 15 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence aux dessins annexés.

20

Brève description des dessins.

- Les figures 1 à 4 sont des graphiques illustrant la conductivité de matériaux composites conducteurs, obtenus par le procédé de l'invention en fonction de leur teneur en polyaniline ; les figures 1 à 4 correspondent à l'utilisation de divers agents protonants.
- 25

30

Exposé détaillé des modes de réalisation.**Exemple 1**

Dans cet exemple, on prépare un matériau composite conforme à l'invention, en utilisant comme polymère isolant de l'acétate de cellulose, comme polyaniline de l'éméraldine protonée par le phosphate acide de dioctyle et comme plastifiant un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle.

a) Préparation de la solution d'éméraldine protonée.

On utilise comme polyaniline, l'éméraldine préparée selon le procédé décrit par Mac Diarmid et al dans L. Alcacer ed. Conducting Polymers, Special Applications, Reidel, 1987, pp. 105-119. Cette polyaniline présente les caractéristiques suivantes : $M_n = 21500$ et $M_w = 71000$ g/mol telles que déterminées par chromatographie GPC (chromatographie à perméation de gel). On réalise la protonation de cette polyaniline en introduisant 500 mg de polyéméraldine et 891 mg de phosphate acide de di-iso-octyle dans 100 g de m-crésol. On réalise la réaction de protonation pendant une semaine à la température ambiante sous agitation vigoureuse. Après une semaine, on sépare les fractions solubles et insoluble de polyaniline protonée par centrifugation à 5000 tours/minute pendant 15 minutes. L'analyse gravimétrique montre que 68 % en poids de l'éméraldine de départ a été solubilisée dans le méta-crésol par protonation tandis que 32 % en poids reste insoluble.

b) Préparation de la solution d'acétate de cellulose et de plastifiant dans du m-crésol.

Pour une masse totale de 100 g de solution,
5 on dissout dans 84,8 g de m-crésol, 10 g d'acétate de cellulose (Aldrich, masse moléculaire d'environ 50000 g/mol), 2,5 g de phtalate de diméthyle (99 % Aldrich), 2,5 g de phtalate de diéthyle (99 % Aldrich) et 0,2 g de phosphate de triphényle (99 % Aldrich), à la
10 température ambiante.

c) Préparation du matériau composite conducteur.

On mélange 2 grammes de la solution d'acétate de cellulose et de plastifiant dans le m-crésol, qui contient 304 mg au total d'acétate de
15 cellulose et de plastifiant avec 1,818 g de la solution de polyaniline protonée dans le m-crésol (fraction de polyaniline soluble séparée en a), qui contient 6,19 mg d'éméraldine (estimés en tant qu'éméraldine non
20 protonée).

On coule des films à partir de ce mélange par évaporation lente du m-crésol à 50-60°C. Les films ont une teneur en éméraldine de 2 % en poids (estimée en tant qu'éméraldine non protonée).

25 La conductivité des films ainsi obtenus mesurés en utilisant la technique standard à quatre pointes est de 7.10^{-2} S/cm.

EXEMPLE COMPARATIF 1

30 On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer un matériau composite à partir des mêmes solutions, sauf que l'on n'introduit

pas de plastifiant dans la solution d'acétate de cellulose.

La conductivité du film obtenu dans ces conditions est inférieure à 10^{-10} S/cm.

5 Ceci démontre clairement que l'utilisation de plastifiant abaisse de façon significative le seuil de percolation.

EXEMPLE 2

10 On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer la solution de polyaniline protonée dans le m-crésol et la solution d'acétate de cellulose et de plastifiant dans le m-crésol, mais on mélange 2 g de la solution d'acétate de cellulose et de
15 plastifiant contenant 304 mg d'acétate de cellulose et de plastifiant avec 0,6158 g de la solution de polyaniline, soit avec 2,09 mg d'éméraldine (estimé sous forme non protonée). Les films obtenus à partir de cette composition ont une teneur en éméraldine de 0,7 %
20 en poids (estimation sous forme non protonée). La conductivité du film mesurée comme précédemment est de 3.10^{-3} S/cm.

EXEMPLE COMPARATIF 2

25 On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 2, sauf que la solution d'acétate de cellulose ne contient pas de plastifiant. On obtient ainsi un film ayant une conductivité inférieure à 10^{-10} S/cm, ce qui confirme les résultats obtenus dans
30 l'exemple 1 sur l'effet bénéfique du plastifiant.

EXEMPLE 3

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais pour préparer un film de matériau composite à partir des mêmes solutions, mais en utilisant comme agent protonant l'acide camphosulfonique et des rapports de mélange correspondant à des teneurs en polyaniline du matériau allant de 1 à 8 % en poids.

La figure 1 illustre les résultats obtenus, c'est-à-dire la conductivité du matériau composite ($\log \sigma$) en fonction de la teneur en polyaniline (en % en poids).

EXEMPLE 4

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on utilise comme agent protonant l'acide phénylphosphonique et on mélange les solutions de façon à avoir des teneurs en polyaniline dans le matériau de 0,5 % à 1,8 % en poids.

La figure 2 représente la conductivité du matériau obtenu ($\log \sigma$) en fonction de sa teneur en polyaniline (en % en poids).

EXEMPLE 5

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on utilise comme agent protonant le phosphate de di-n-butyle et on mélange les deux solutions pour avoir des teneurs en polyaniline allant de 0,5 à 11 % en poids. La conductivité du matériau obtenu ($\log \sigma$) en fonction de sa teneur en polyaniline (en poids) est donnée sur la figure 3.

EXEMPLE 6

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais en utilisant d'autres proportions de mélange des deux solutions pour faire varier la teneur en polyaniline du matériau de 0,7 à 4 % en poids.

La figure 4 illustre la conductivité du matériau ($\log \sigma$) en fonction de sa teneur en polyaniline.

Les seuils de percolation calculés à partir des résultats des figures 1 à 4 et de l'équation :

$$\sigma(f) = c(f-f_c)^2.$$

donnée précédemment, sont les suivants :

$f_c = 0,0084$ pour la figure 1 (polyaniline protonée par l'acide camphosulfonique).

$f_c = 0,0044$ pour la figure 3 (polyaniline protonée par le phosphate de di-n-butyle)

$f_c = 0,0041$ pour la figure 4 (polyaniline protonée par le phosphate de di-isooctyle), et

$f_c = 0,0005$ pour la figure 2 (polyaniline protonée par l'acide phénylphosphonique).

Dans les cas de matériaux composites réalisés dans les mêmes conditions que celles des exemples 3 à 6, mais sans l'adjonction du mélange plastifiant, les seuils de percolation sont dix fois supérieurs, par exemples $f_c > 0,04$ dans ce cas.

De plus, l'observation microscopique des matériaux obtenus sans plastifiant montre la présence d'agrégats de grains de polyaniline alors que de tels agrégats n'apparaissent pas dans le cas des matériaux préparés avec le mélange plastifiant.

Ainsi, les mesures de conductivité électrique et les observations microscopiques confirment le rôle du plastifiant dans l'abaissement du seuil de percolation.

- 5 Une autre propriété très intéressante des films de matériau composite obtenus dans les exemples ci-dessus, est qu'ils conservent la flexibilité excellente de l'acétate de cellulose plastifié.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la fabrication d'un matériau composite conducteur, caractérisée en ce qu'elle est constituée par une solution dans un solvant
5 des constituants suivants :

a) une polyaniline conductrice protonée par un agent protonant apte à favoriser la dissolution de la polyaniline dans le solvant,

b) un polymère isolant choisi parmi les
10 polymères cellulosiques et les poly(chlorure de vinyle), et

c) un plastifiant du polymère isolant.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère isolant est
15 l'acétate de cellulose.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le plastifiant est constitué par au moins un composé choisi parmi les phtalates d'alkyle et/ou d'aryle et
20 les phosphates d'alkyle et/ou d'aryle.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le plastifiant est un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'agent protonant est choisi parmi les monoesters et diesters aliphatiques et/ou aromatiques de l'acide phosphorique, les acides arylsulfoniques et les acides
30 arylphosphoniques.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'agent protonant est choisi dans le groupe constitué par les acides

camphosulfoniques, l'acide phénylphosphonique, le phosphate de dibutyle et le phosphate de dioctyle.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le solvant
5 est le m-crésol.

8. Composition selon les revendications 2 et 7, caractérisée en ce que les rapports des concentrations pondérales du solvant, du polymère isolant et du plastifiant sont dans les gammes suivantes :

- 10 - acétate de cellulose/m-crésol : de 5 à 12 % en poids, et
 - plastifiant/acétate de cellulose : de 30 à 60 % en poids.

9. Procédé de fabrication d'un matériau
15 composite conducteur contenant une polyaniline, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

1) préparer une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,

2) former à partir de ladite
20 composition le matériau composite conducteur par évaporation du solvant.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on prépare la composition en mélangeant une première solution de la polyaniline
25 protonée dans le solvant à une deuxième solution dans le même solvant du polymère isolant et du plastifiant.

11. Matériau composite conducteur de l'électricité comprenant une matrice d'acétate de cellulose dans laquelle sont répartis une polyaniline
30 conductrice protonée et un plastifiant constitué par un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle, ayant une conductivité électronique de 10^{-6} à 10 S/cm.

12. Matériau composite selon la revendication 11, caractérisé en ce que sa teneur en polyaniline est de 0,3 à 5 % en poids.

13. Matériau composite selon l'une quelconque
5 des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que la polyaniline est protonée par l'acide phénylphosphonique.

1 / 1

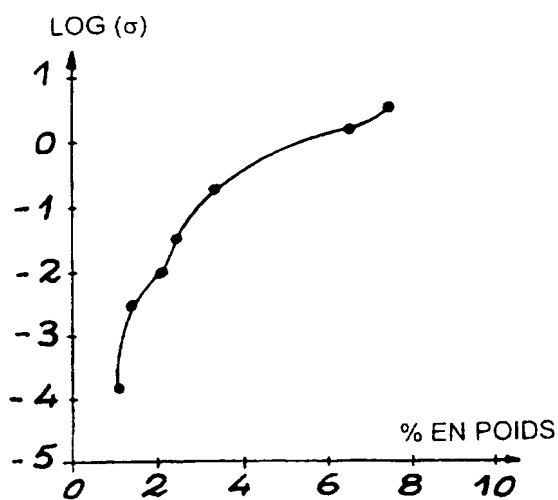


FIG. 1

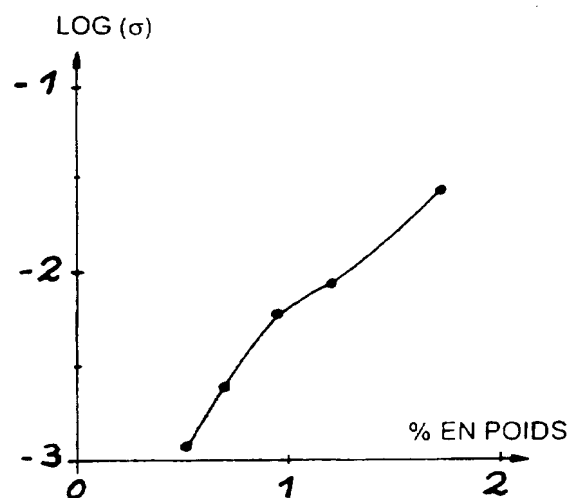


FIG. 2

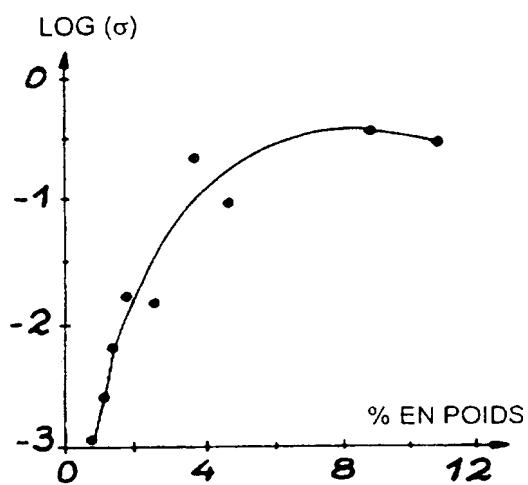


FIG. 3

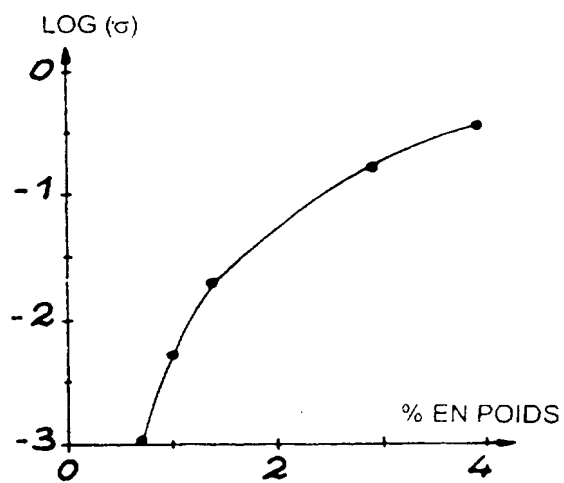


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 97/FR 97/01408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	US 5 320 780 A (G.R.UNRUH) 14 June 1994 see the whole document ---	1,3-5,9, 10,12
A	US 5 436 796 A (M.ABE & AL) 25 July 1995 see the whole document ---	1,2,5,6, 8,9, 11-13
A	WO 95 28716 A (NESTE OY) 26 October 1995 see the whole document ---	1,3-5
A	EP 0 294 231 A (MONTCLAIR STATE COLLEGE) 7 December 1988 see the whole document ---	1,2,5
A	EP 0 690 457 A (AL-COAT) 3 January 1996 see the whole document ---	1,2
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 1997

Date of mailing of the international search report

- 2. 12. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot, M-C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01408

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 384 (C-629), 24 August 1989 & JP 01 131288 A (BRIDGESTONE CORP), 24 May 1989, see abstract ---	1,2
A	GHOSH S ET AL: "Polyaniline in the conducting state in neutral medium" SYNTHETIC METALS, MARCH 1992, SWITZERLAND, vol. 46, no. 3, ISSN 0379-6779, pages 349-352, XP000646697 see page 349 - page 352 -----	1,5,9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01408

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5320780 A	14-06-94	US 5425995 A	20-06-95
US 5436796 A	25-07-95	JP 7086093 A	31-03-95
WO 9528716 A	26-10-95	FI 941783 A	19-10-95
		AU 1709695 A	10-11-95
		EP 0756748 A	05-02-97
EP 294231 A	07-12-88	US 4898921 A	06-02-90
		AU 606703 B	14-02-91
		AU 1739288 A	08-12-88
		CA 1331235 A	02-08-94
		JP 1124902 A	17-05-89
EP 690457 A	03-01-96	JP 8003313 A	09-01-96
		US 5618469 A	08-04-97

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 97/01408

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 H01B1/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 H01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 320 780 A (G.R.UNRUH) 14 juin 1994 voir le document en entier ---	1,3-5,9, 10,12
A	US 5 436 796 A (M.ABE & AL) 25 juillet 1995 voir le document en entier ---	1,2,5,6, 8,9, 11-13
A	WO 95 28716 A (NESTE OY) 26 octobre 1995 voir le document en entier ---	1,3-5
A	EP 0 294 231 A (MONTCLAIR STATE COLLEGE) 7 décembre 1988 voir le document en entier ---	1,2,5
A	EP 0 690 457 A (AL-COAT) 3 janvier 1996 voir le document en entier ---	1,2
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 novembre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

- 2.12.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Drouot, M-C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 97/01408

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 384 (C-629), 24 août 1989 & JP 01 131288 A (BRIDGESTONE CORP), 24 mai 1989, voir abrégé</p>	1,2
A	<p>--- GHOSH S ET AL: "Polyaniline in the conducting state in neutral medium" SYNTHETIC METALS, MARCH 1992, SWITZERLAND, vol. 46, no. 3, ISSN 0379-6779, pages 349-352, XP000646697 voir page 349 - page 352 -----</p>	1,5,9

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema. Internationale No

PCT/FR 97/01408

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5320780 A	14-06-94	US 5425995 A	20-06-95
US 5436796 A	25-07-95	JP 7086093 A	31-03-95
WO 9528716 A	26-10-95	FI 941783 A	19-10-95
		AU 1709695 A	10-11-95
		EP 0756748 A	05-02-97
EP 294231 A	07-12-88	US 4898921 A	06-02-90
		AU 606703 B	14-02-91
		AU 1739288 A	08-12-88
		CA 1331235 A	02-08-94
		JP 1124902 A	17-05-89
EP 690457 A	03-01-96	JP 8003313 A	09-01-96
		US 5618469 A	08-04-97

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

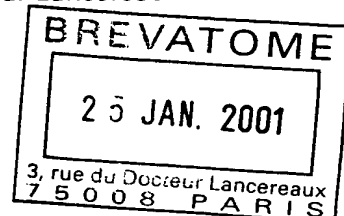
AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DES TERMES, Monique
Brevatome
3, Rue du Docteur Lancereaux
F-75008 Paris
FRANCE



Date d'expédition (jour/mois/année) 18 janvier 2001 (18.01.01)		AVIS IMPORTANT	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13315.3MDT			
Demande internationale no PCT/FR00/02017	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 juillet 2000 (12.07.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 13 juillet 1999 (13.07.99)	
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc			

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
EP,JP

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le
18 janvier 2001 (18.01.01) sous le numéro WO 01/04910

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la **demande d'examen préliminaire international** doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

<p>Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse</p> <p>no de télécopieur (41-22) 740.14.35</p>	<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>J. Zahra</p> <p>no de téléphone (41-22) 338.83.38</p>
---	---



Suite du formulaire PCT/IB/308

**AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE
LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES**

Date d'expédition (jour/mois/année) 18 janvier 2001 (18.01.01)	AVIS IMPORTANT
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13315.3MDT	Demande internationale no PCT/FR00/02017
<p>Il est notifié au déposant que, au moment de l'établissement du présent avis, le délai fixé à la règle 46.1 pour le dépôt de modifications selon l'article 19 n'était pas encore expiré et que le Bureau international n'avait pas reçu de modifications ni de déclaration l'informant que le déposant ne souhaitait pas présenter de modifications.</p>	



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 janvier 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/04910 A1

(51) Classification internationale des brevets: H01B 1/12

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02017

(22) Date de dépôt international: 12 juillet 2000 (12.07.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/09088 13 juillet 1999 (13.07.1999) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US): COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31-33, Rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, Rue Michel Ange, F-75794 Paris
Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): OLINGA,
Thomas [FR/FR]; 12, Rue Gabriel Péri, F-38000

Grenoble (FR). PRON, Adam [FR/FR]; 55, Rue de Stal-
ingrad, F-38100 Grenoble (FR). TRAVERS, Jean-Pierre
[FR/FR]; 14, Rue Stendhal, F-38400 Saint-Martin D'Hères
(FR).

(74) Mandataire: DES TERMES, Monique; Brevetome, 3,
Rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national): JP, US.

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

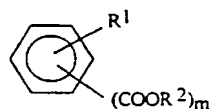
Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues.

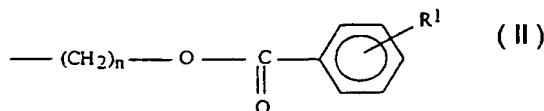
En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF SULPHONIC AND PHOSPHONIC ACIDS AS DOPANTS OF CONDUCTIVE POLYANILINE FILMS AND
CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYANILINE

(54) Titre: UTILISATION D'ACIDES SULFONIQUES ET PHOSPHONIQUES COMME DOPANTS DE FILMS CONDUC-
TEURS DE POLYANILINE ET DE MATERIAUX COMPOSITES CONDUCTEURS A BASE DE POLYANILINE



(I)



(II)

(57) Abstract: The invention concerns the use of sulphonic and phosphonic acids functionalised with plasticizing groups as dopants of conductive polyaniline films and conductive composite materials based on polyaniline. Said acids correspond to formula (I) wherein: R¹ represents -SO₃H or PO₃H₂; R² represents a linear or branched alkyl group; and m is equal to 1 or 2; or R² is a group of formula (II) wherein: R¹ is such as defined in formula (II) and n is an integer ranging between 1 and 16; and m is equal to 1.

(57) Abrégé: L'invention concerne l'utilisation d'acides sulfoniques et phosphoniques fonctionnalisés avec des groupements plasti-
fiants comme dopants de films conducteurs de polyaniline et de matériaux composites conducteurs à base de polyaniline. Ces acides
répondent à la formule (I) dans laquelle: R¹ représente -SO₃H ou PO₃H₂, R² est un groupe alkyle linéaire ou ramifié et m est égal à
1 ou 2, ou R² est un groupe de formule (II) dans laquelle R¹ est tel que défini dans la formule (II) et n est un nombre entier allant de
1 à 16, et m est égal à 1.

WO 01/04910 A1



UTILISATION D'ACIDES SULFONIQUES ET PHOSPHONIQUES COMME
DOPANTS DE FILMS CONDUCTEURS DE POLYANILINE ET DE
MATERIAUX COMPOSITES CONDUCTEURS A BASE DE POLYANILINE.

5 **Domaine technique**

La présente invention concerne de l'utilisation d'acides sulfoniques et phosphoniques comme dopants de matériaux conducteurs de l'électricité à base de polyaniline.

10 De façon plus précise, elle concerne la fabrication de films de polyaniline hautement conducteurs, ayant de bonnes propriétés mécaniques et pouvant être utilisés soit sous la forme de films minces déposés sur un substrat approprié, soit sous la
15 forme de films auto-supportés.

Elle concerne également la fabrication de films de matériaux composites conducteurs à base de polyaniline et de polymère isolant.

Ces films de polyaniline et de matériaux à
20 base de polyaniline peuvent être utilisés dans le blindage électromagnétique, comme matériaux antistatiques ou comme électrodes semi-transparentes dans des dispositifs optoélectroniques.

État de la technique antérieure

25 Généralement, on prépare des films de polyaniline conducteurs à partir d'une solution de polyaniline dans un solvant organique par coulée de la solution et évaporation du solvant. Pour obtenir un

film conducteur, il est nécessaire que la polyaniline soit conductrice. Or, la polyaniline est généralement obtenue dans sa forme basique qui n'est pas conductrice, il est donc nécessaire de convertir cette
5 forme basique en une forme protonée conductrice, soit avant la préparation du film, soit après sa fabrication.

Cette conversion peut être obtenue par un agent dopant approprié, généralement par un acide pour
10 faire subir à la polyaniline une réaction de protonation.

La protonation de la polyaniline, après obtention du film, est une complication difficilement acceptable sur le plan industriel. De plus, il est
15 difficile d'obtenir dans ce cas un produit homogène puisque la protonation est effectuée à l'état solide.

Un autre problème rencontré pour la préparation de films de polyaniline réside dans le fait que la polyaniline est un polymère à la fois infusible
20 et très difficile à dissoudre.

Le document [1] : Synthetic Metals, 21, 1987, pp. 21-30, illustre l'emploi d'acide acétique pour former à partir d'une polyaniline sous forme éméraldine, une solution de polyaniline protonée qui
25 peut conduire à la formation de films de polyaniline par évaporation du solvant.

Cependant les films obtenus à partir de ces solutions ont une faible conductivité (0,5 à 2 S/cm) et de très mauvaises propriétés mécaniques. De plus, ils
30 résistent mal à la déprotonation, ce qui entraîne une forte décroissance de la conductivité du polymère.

La référence [2] : Polymer, 34, n°20, 1993, pp. 4235-4240, illustre l'utilisation de diesters d'acides phosphoriques pour protoner une polyaniline sous forme émeraaldine et la rendre soluble dans divers solvants tels que le toluène, le chloroforme et le tétrahydrofurane (THF) en vue de préparer des films de polyaniline conducteurs. Dans ce cas, l'agent protonant agit simultanément comme plastifiant et facilite ainsi la mise en œuvre de polyanilines sous forme de films ou sous forme de matériaux composites.

La référence [3] : Synthetic Metals, 48, 1992, pp. 91-97, illustre l'utilisation d'un autre agent de protonation de la polyaniline constitué par l'acide dodécylbenzènesulfonique. Comme précédemment l'emploi de cet agent de protonation facilite la mise en œuvre de la polyaniline sous forme de films. Bien que les films obtenus conformément aux références [2] et [3] soient plus résistants à la déprotonation, ils possèdent des propriétés mécaniques médiocres et une conductivité moyenne.

La référence [4] : Kulszewicz-Bajer et al, Synthetic Metals, 101, 1999, pp. 713-714, illustre l'utilisation des diesters di(n-amyle), di(n-décyle), di(butoxy-2-éthyle) et di[2-(butoxy-2-éthoxy)éthyle] de l'acide 5-sulfoisophtalique ainsi que les esters de rocanol de cet acide 5-sulfoisophtalique comme dopants d'une polyaniline. Cependant, les films de polyaniline dopés avec ces esters obtenus à partir d'une solution dans le chloroforme ont des conductivités très insuffisantes, de l'ordre de 3.10^{-3} S/cm.

On peut obtenir des films présentant une conductivité élevée, excédant par exemple 300 S/cm, par évaporation d'une solution comprenant une polyaniline, de l'acide camphre sulfonique comme dopant et du méta-
5 crésol comme solvant, comme il est décrit dans J. Chem. Phys., 103, 22, 1995, pp. 9855-9863 [5].

Cette solution qui paraît intéressante, présente l'inconvénient que les films contiennent 12 à 14 % en poids de méta-crésol résiduel qui est un
10 produit toxique. Un autre système de dopant et de solvant tel que le système acide de 4-éthylbenzène sulfonique - hexafluoropropanol, décrit dans la référence [6] : Polymer Preprints, 36, 1995, pp. 396-397, conduit à un film hautement conducteur,
15 mais l'emploi de cet alcool fluoré à l'échelle industrielle n'est pas possible à cause de sa toxicité et de son coût élevé.

La référence [7] : J. Phys. : Condens. Matter, 10, 1998, pp. 8293-8303, décrit l'emploi du
20 système acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique - acide dichloroacétique, qui permet d'obtenir une conductivité élevée. Cependant, les films obtenus possèdent de faibles propriétés mécaniques.

Ainsi, aucun des systèmes décrits ci-dessus
25 acceptables pour une mise en œuvre à l'échelle industrielle ne permet d'obtenir simultanément un film de polyaniline, ayant une conductivité et des propriétés mécaniques élevées, notamment une bonne flexibilité.

30 Le problème se pose également d'obtenir des matériaux composites conducteurs à partir d'un mélange

de polyaniline avec des polymères isolants, ayant à la fois de bonnes propriétés conductrices et de bonnes propriétés mécaniques.

La référence [8] : Physical Review B, 50, 1994, pp. 13931-13941, et la référence [9] : WO-A-98/05040, décrivent la fabrication de composites conducteurs comprenant une matrice hôte polymère dans laquelle est répartie une polyaniline conductrice, présentant des seuils de percolation extrêmement bas, inférieurs à 1 %.

Le seuil de percolation peut être défini comme la fraction volumique minimale de phase conductrice qui rend le matériau conducteur à l'échelle macroscopique.

Ce seuil de percolation peut être déterminé à partir de la formule suivante :

$$\sigma(f) = c(f-f_c)^t$$

dans laquelle :

- σ représente la conductivité,
- c est une constante,
- t est l'exposant critique,
- f représente la fraction volumique de la phase conductrice, et
- f_c est la fraction de la phase conductrice au seuil de percolation.

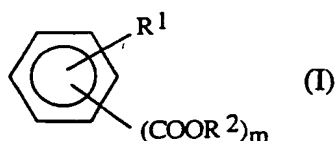
Dans des composites à faible seuil de percolation, on pourrait penser que les propriétés mécaniques de la phase conductrice ne devraient pas influencer beaucoup sur les propriétés mécaniques du composite puisque cette fraction est très faible.

Cependant, on constate que les propriétés mécaniques du composite sont détériorées par la présence de la phase conductrice de polyaniline, même dans des systèmes ayant un très faible seuil de percolation. Par conséquent, il est d'un grand intérêt d'améliorer les propriétés mécaniques de la polyaniline dans de tels composites.

Exposé de l'invention

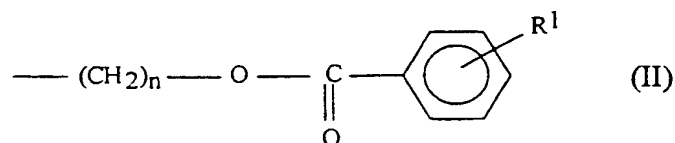
La présente invention a précisément pour objet l'utilisation de nouveaux agents dopants des polyanilines, qui permettent d'améliorer les propriétés mécaniques de films de polyaniline dopés par ces agents. Ces nouveaux dopants agissent à la fois comme plastifiant et comme agent protonant. Ils permettent l'obtention de conductivités élevées jusqu'à environ 200 à 300 S/cm de type métallique et une amélioration concomitante des propriétés mécaniques des films de polyanilines et des composites conducteurs à base de polyaniline avec des polymères isolants, au voisinage et au-dessus du seuil de percolation.

Ainsi, l'invention a pour objet une composition pour la fabrication de films de polyaniline, constituée par une solution dans un solvant organique d'une polyaniline sous la forme éméraldine base et d'un dopant constitué par un acide sulfonique ou phosphonique répondant à la formule :



dans laquelle :

- R^1 représente $-SO_3H$ ou PO_3H_2 ,
- R^2 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié et m est égal à 1 ou 2, ou
- 5 - R^2 est un groupe de formule :



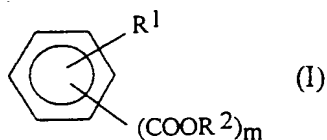
10

dans laquelle R^1 est tel que défini ci-dessus et n est un nombre entier allant de 1 à 16, et m est égal à 1, à l'exception des esters di(n-anylyle), di(n-décyle), di(butoxy-2-éthyle) et di-2-(butoxy-2-éthoxy)éthyle de l'acide 5-sulfoisophtalique et des esters de l'acide 5-sulfoisophtalique et de rocanol.

Elle concerne également une composition pour la fabrication d'un matériau composite conducteur comprenant :

- 20 - un solvant organique,
- une polyaniline sous la forme émeraaldine base,
- un dopant constitué par un acide sulfonique ou phosphonique répondant à la formule :

25

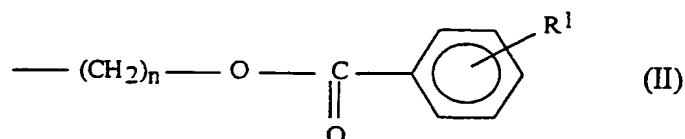


dans laquelle :

- R^1 représente $-SO_3H$ ou PO_3H_2 ,

- R^2 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié et m est égal à 1 ou 2, ou
- R^2 est un groupe de formule :

5



- dans laquelle R^1 est tel que défini ci-dessus et n est un nombre entier allant de 1 à 16, et m est égal à 1,
- un polymère isolant, et
 - un plastifiant du polymère isolant.

Dans la formule (I), le groupe R^2 est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de préférence de 4 à 12 atomes de carbone de façon à former un groupe hydrophobe jouant le rôle de plastifiant et permettant d'améliorer la solubilité des polyanilines dans des solvants organiques.

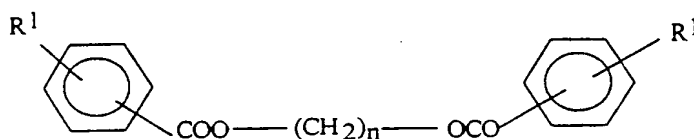
A titre d'exemple de groupe susceptible d'être utilisé, on peut citer par exemple le groupe 2-éthyl-hexyle.

Dans le cas où m est égal à 2, ces acides phosphoniques ou sulfoniques correspondent à des esters d'acides phtalique, isophtalique et téréphtalique fonctionnalisés avec un groupement acide du type $\text{-SO}_3\text{H}$ ou $\text{-PO}_3\text{H}_2$.

Dans le cas où m est égal à 1, il s'agit de benzoates fonctionnalisés sur le cycle aromatique par les groupements acides précités ou de dibenzoates

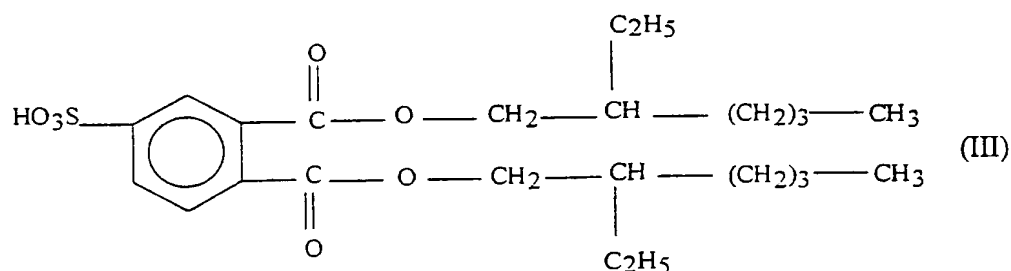
fonctionnalisés également par des groupements acides et
répondant à la formule :

5



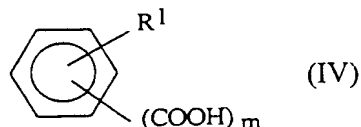
A titre d'exemple, l'acide sulfonique peut
répondre à la formule :

15



Ces acides sulfoniques ou phosphoniques
peuvent être préparés à partir des acides phtaliques ou
benzéniques fonctionnalisés correspondants répondant à
la formule :

25



dans laquelle R^1 et m sont tels que définis ci-dessus
par estérification de ces acides au moyen d'un alcool
de formule R^2OH dans laquelle R^2 est tel que défini ci-
dessus.

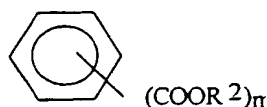
30

Les acides de formule (IV) utilisés comme produits de départ dans ce procédé sont des produits du commerce ou peuvent être préparés par sulfonation ou phosphorylation des acides phtaliques ou de l'acide benzénique.

Dans le cas où R^2 représente le groupe de formule (II) et m est égal à 1, on peut préparer l'acide sulfonique ou phosphonique de la même façon par estérification de l'acide de formule (IV) avec l'alcool correspondant R^2OH où R^2 est le groupe de formule (II), soit alternativement par condensation de deux molécules de formule (IV) avec $m = 1$, avec un diol de type $HO-(CH_2)_n-OH$.

Les acides sulfoniques et phosphoniques décrits ci-dessus présentent de bonnes propriétés comme agent protonant en raison du groupe SO_3H ou PO_3H_2 , et comme plastifiant et solubilisant grâce à la présence du groupe :

20



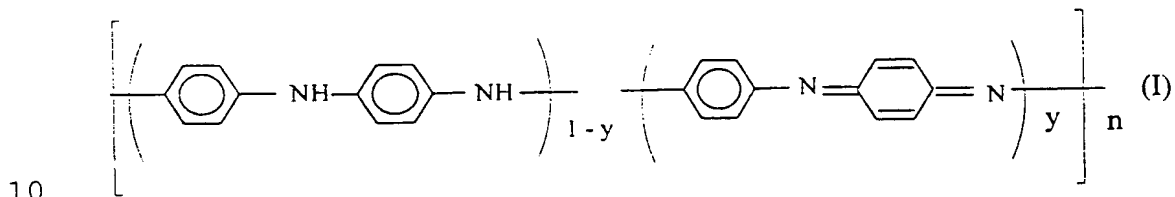
Ainsi, ils peuvent être mis en œuvre dans des compositions pour la fabrication de films de polyaniline.

Dans les compositions de l'invention, le rôle du dopant fonctionnalisé de formule (I) est d'améliorer les propriétés mécaniques et plus particulièrement la flexibilité des films ou des dépôts

11.

obtenus à partir de la composition par évaporation du solvant.

La polyaniline utilisée dans cette composition est sous forme d'éméraldine base. Elle peut
 5 être préparée par polymérisation oxydative classique ou par polymérisation enzymatique ou par d'autres procédés tels que la polymérisation électrochimique. L'éméraldine base répond à la formule :

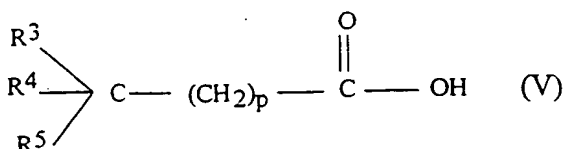


avec $y = 0,5$.

On précise que selon l'invention, on entend par polyaniline non seulement les polyanilines obtenues
 15 par polymérisation de l'aniline, mais également les polyanilines obtenues à partir d'aniline substituée sur le cycle ou sur l'azote.

Les solvants utilisés dans ces compositions peuvent être de divers types, mais on préfère utiliser
 20 des solvants non toxiques et peu coûteux qui n'ont pas tendance à rester dans la matrice du film de polyaniline après coulée et évaporation du solvant.

Aussi, on utilise de préférence comme solvant, des dérivés halogénés d'un acide carboxylique
 25 de formule :



dans laquelle R^3 , R^4 et R^5 qui peuvent être identiques ou différents, représentent H ou un atome d'halogène choisi parmi F, Cl et Br, au moins l'un des R^3 , R^4 et R^5 représentant un atome d'halogène, et p est égal à 0,1 ou 2.

Lorsque les dérivés répondant à la formule (V) comprennent 2 ou 3 atomes d'halogènes, ceux-ci peuvent bien entendu être différents.

A titre d'exemple de solvants utilisables, on peut citer les acides dichloroacétique, difluoroacétique, α -trifluoroacétique, chlorodifluoroacétique, 2-chloropropionique, 2-bromobutyrique et 2,2-dichloro-propionique.

Dans les compositions de l'invention pour la fabrication de films de polyaniline conducteurs, les teneurs en polyaniline et en dopant de la solution sont telles que le rapport molaire du dopant à la polyaniline sous la forme éméraldine base est dans la gamme de 0,4 à 0,6.

Ce rapport est calculé sur la base d'une masse molaire de l'éméraldine base correspondant à un motif monomère de l'éméraldine qui est de 90,5 g. La teneur en polyaniline de la solution est généralement située dans la gamme de 0,1 à 1 % en poids.

Dans le cas où l'on utilise des concentrations élevées, le temps de stockage de la solution doit être réduit pour éviter la gélification.

Pour préparer un film de polyaniline à partir de cette composition, on coule la solution sur un support et on procède à l'évaporation du solvant. Le

support peut être laissé ou on peut fabriquer un film auto-supporté en le séparant du support.

L'invention a également pour objet une composition pour la fabrication de matériaux composites conducteurs à base de polyaniline, qui comprend :

- un solvant organique,
- une polyaniline sous la forme émeraaldine base,
- un dopant constitué par un acide sulfonique ou phosphonique de formule (I) décrit ci-dessus,
- 10 - un polymère isolant, et
- un plastifiant du polymère isolant.

Dans cette composition, les dopants et les solvants organiques utilisés sont identiques à ceux cités dans le cas de la composition pour la fabrication de films de polyaniline.

Les concentrations en polyaniline et en dopant dans la solution sont également situées dans les mêmes gammes.

Dans cette composition, le rôle du dopant fonctionnalisé est non seulement d'améliorer les propriétés mécaniques, notamment la flexibilité, mais aussi d'abaisser le seuil de percolation du matériau composite à base de polyaniline et de polymère isolant.

Les polymères isolants utilisés peuvent être de différents types. A titre d'exemple, on peut citer le polystyrène, le poly(métacrylate de méthyle), les polymères cellulosiques, les poly(chlorure de vinyle), les polycarbonates, les polyesters et les polyuréthanes.

Dans cette composition, on utilise également un plastifiant du polymère isolant. On peut

utiliser des plastifiants classiques tels que les diesters des acides phtaliques, les diesters d'acides dicarboxyliques et les triesters d'acide phosphorique.

Le choix de ces plastifiants permet encore
5 d'abaisser le seuil de percolation du matériau composite.

Les teneurs en plastifiant et en polymère isolant de la composition sont choisies de façon à obtenir une conductivité satisfaisante du matériau
10 composite.

Généralement, on prépare la composition en mélangeant une première solution de la polyaniline et du dopant dans le solvant à une deuxième solution dans le même solvant du polymère isolant et du plastifiant.

15 La concentration de la première solution en polyaniline et en dopant est généralement de 0,1 à 1 % en poids.

La concentration de la deuxième solution en polymère isolant et en plastifiant est généralement de
20 5 à 10 % en poids et le rapport de la teneur en plastifiant sur la teneur en polymère isolant est généralement de 20 à 45 % en poids.

Pour préparer la composition, on mélange les deux solutions pendant un temps suffisant pour
25 obtenir une bonne homogénéité.

Pour préparer le matériau composite, on coule ensuite ladite composition pour former un film et on évapore lentement le solvant.

L'évaporation peut être réalisée à la
30 température ambiante ou à une température supérieure, par exemple de 25 à 40°C, sous atmosphère d'azote.

Généralement, les quantités de solution mélangées sont telles que l'on obtient, après évaporation du solvant, un matériau composite comprenant :

- 5 a) 0,06 à 10 % en poids de polyaniline et de dopant,
b) 55 à 99,9 % en poids de polymère isolant, et,
c) jusqu'à 44,94 % en poids de plastifiant du polymère isolant.

10 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

15 Brève description des dessins

La figure 1 illustre les variations des conductivités réduites d'un film de polyaniline conforme à l'invention $\text{PANI}(\text{DEHEPSA})_{0,5}/\text{DCAA}$ et d'un film de polyaniline de l'art antérieur $\text{PANI}(\text{CSA})_{0,5}/\text{MC}$
20 en fonction de la température (en K).

La figure 2 illustre les courbes contrainte/allongement d'un film de polyaniline conforme à l'invention $\text{PANI}(\text{DEHEPSA})_{0,5}/\text{DCAA}$ et d'un film de polyaniline de l'art antérieur
25 $\text{PANI}(\text{CSA})_{0,5}/\text{MC}$.

Exposé détaillé des modes de réalisation

Les exemples qui suivent illustrent l'emploi de l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-

benzène dicarboxylique-4-sulpho, c'est-à-dire l'acide sulfonique de formule (III) comme dopant pour la fabrication de films de polyaniline et de films de matériau composite à base de polyaniline.

5

Exemple 1

Dans cet exemple, on prépare un film auto-supporté hautement conducteur de polyaniline conforme à l'invention, qui possède d'excellentes propriétés
10 mécaniques, notamment de flexibilité. Le dopant utilisé est l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho, c'est-à-dire l'acide sulfonique de formule (III).

Ce dopant permet de rendre conductrice la
15 polyaniline émeraaldine base.

a) Préparation de l'émeraaldine base.

On prépare l'émeraaldine base selon une version modifiée du procédé décrit dans la publication
20 de P.M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou et D. Djurado dans Synthetic Metals, 95, 1998, pp. 29-45 [10]. On effectue la réaction à -27°C.

Premièrement une solution d'aniline est préparée dans un mélange eau-alcool-HCl et LiCl. La
25 composition exacte est la suivante : 10 ml (0,1097 mole) d'aniline, 85 ml de solution 3M HCl, 95 ml d'éthanol et 16 g de LiCl. A cette solution, on ajoute la solution contenant l'oxydant, préalablement refroidie à -27°C, dont la composition est la
30 suivante : 6,25 g (0,0274 mole) de persulfate d'ammonium, 60 ml de solution 2M HCl et 8 g de LiCl. On

effectue la réaction en mesurant en permanence la température et le potentiel de la solution. Après environ 2 heures, on ajoute une solution réductrice, composée de 3,64 g (0,0183 mole) de FeCl_2 , 5 g de LiCl et 50 ml de HCl 2M pour mieux contrôler l'état d'oxydation de la polyaniline. Après 1 heure supplémentaire, on arrête la réaction en séparant le polymère précipité, soit par centrifugation, soit par filtration. On lave ensuite plusieurs fois le précipité à l'eau distillée, puis au méthanol et finalement on le sèche jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Le sel d'éméraldine ainsi obtenu est ensuite transformé en éméraldine base par traitement dans 2 litres de solution aqueuse de NH_3 , 0,3M pendant 48 heures. On rince ensuite l'éméraldine base dans 5 à 6 litres d'eau distillée, puis dans 2 litres de méthanol, puis on la sèche jusqu'à obtention d'une masse constante.

Dans l'étape suivante, on élimine les fractions de faible poids moléculaire par des extractions successives au méthanol et au chloroforme dans un Soxhlet. La viscosité inhérente de l'éméraldine base ainsi obtenue en solution à 0,1 % en poids dans l'acide sulfurique à 98 % est de 2,25 dl/g.

25 b) Préparation de l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho.

On mélange 6,3 g (25,6 mmole) d'acide 4-sulfophtalique sous forme de solution aqueuse à 50 % en poids, à 10 g (76,8 mmole) de 2-éthyl-1-hexanol à température ambiante, sous un flux d'azote. On élève la

température du mélange à 110 - 120°C. La réaction est poursuivie à cette température pendant 2 à 3 heures en éliminant constamment l'eau produite dans la réaction par distillation. On verse ensuite le mélange réactionnel dans une solution aqueuse de HCl 1M. Après 5 à 10 min, le mélange se sépare en deux phases. On recueille la phase organique, qui est lavée 3 fois avec une solution aqueuse de HCl 1M. Le produit est ensuite extrait à l'éther. Après évaporation de l'éther et des impuretés volatiles, le produit est séché sur MgSO₄. Finalement, le produit est identifié et caractérisé par analyse élémentaire, spectroscopie IR, spectroscopie de masse et RMN du proton.

15 c) préparation du film auto-supporté et hautement conducteur de la polyaniline.

On mélange 140 mg de polyaniline base et 369 mg de l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho (DEHEPSA) avec 48 ml d'acide dichloroacétique (DCAA). On agite vigoureusement le mélange à température ambiante pendant 4 à 5 jours jusqu'à ce qu'on n'observe plus d'évolution du spectre UV-Vis-PIR. La solution formée est filtrée sur un microfiltre de 0,45 µm. On coule un film à partir de cette solution par évaporation à 40°C sous flux d'azote. On rince le film obtenu à l'eau et on le sèche sous vide à 50°C. Le film possède une excellente flexibilité : il peut être plié plusieurs fois sans aucune dégradation. Les analyses élémentaires montrent que le film ne contient plus de solvant. Sa

conductivité mesurée par une méthode à 4 contacts est typiquement de 100 à 200 S/cm à température ambiante.

Sur la figure 1, on a représenté les variations en fonction de la température (en K) des conductivités réduites du film obtenu dans cet exemple
5 dénommé PANI(DEHEPSA)_{0,5}/DCAA et du film PANI(CSA)_{0,5}/MC obtenu selon l'art antérieur (référence [5]) en utilisant l'acide camphre sulfonique (CSA) comme dopant et le m-crésol (MC) comme solvant.

10 La conductivité réduite est la conductivité divisée par la conductivité au maximum qui dans le cas de l'échantillon testé de PANI(DEHEPSA)_{0,5}/DCAA est de 100 S/cm, et dans le cas de PANI(CSA)_{0,5}/MC est de 250 S/cm.

15 On remarque dans les deux cas le caractère métallique à haute température : décroissance de la conductivité quand la température augmente. Par ailleurs, on voit que le maximum se situe à une température T_{max} plus faible (200 K) pour le film
20 PANI(DEHEPSA)_{0,5}/DCAA que pour le film de l'art antérieur PANI(CSA)_{0,5}/MC où elle est de 260 K.

Ainsi, le film de polyaniline de l'invention a une conductivité de type métallique.

Sur la figure 2, on a représenté les
25 courbes contraintes (en MPa)/allongement ($\Delta L/L$ en %) des films PANI(DEHEPSA)_{0,5}/DCAA et PANI(CSA)_{0,5}/MC, dans le cas d'essais où l'on tire régulièrement sur le film à une vitesse constante de 1 mm/min et on mesure la contrainte qu'il faut appliquer sur le film.

Dans le cas de l'invention PANI(DEHEPSA)_{0,5}/DCAA, on gagne plus d'un facteur 10 sur l'allongement à la rupture, ce qui montre une beaucoup plus grande plasticité du film.

5

Exemple comparatif 1.

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer la solution sauf que l'on utilise l'acide camphre-sulfonique comme dopant à la place de l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho, dans le même rapport molaire dopant/mère de polyaniline. On obtient un film de conductivité voisine mais ses propriétés mécaniques sont nettement plus mauvaises. En, particulier, il se casse au pliage.

10
15**Exemple comparatif 2.**

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer la solution sauf que l'on utilise le m-crésol comme solvant à la place de l'acide dichloroacétique. On obtient un film de conductivité voisine, cependant il subsiste 10 à 15 % en poids de solvant dans le film même après un pompage prolongé. Le m-crésol résiduel est à l'origine de l'odeur désagréable du film. De plus, à cause du relargage lent du solvant, les propriétés mécaniques et électriques du film changent avec le temps.

20
25**Exemple 2**

Dans cet exemple, on prépare un film auto-supporté hautement conducteur de polyaniline dopée avec

30

l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho en suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 1. Mais, on remplace l'acide dichloroacétique par l'acide chlorodifluoroacétique. Après coulée, on obtient un film flexible dont la conductivité, mesurée en utilisant la technique standard à quatre pointes, vaut 100 S/cm.

10 Exemple 3

Dans cet exemple, on prépare un film de composite conducteur à base de polyaniline conforme à l'invention, en utilisant comme polymère isolant le poly(méthacrylate de méthyle). On effectue la préparation de la polyaniline émeraaldine base et du dopant selon le même mode opératoire que dans l'exemple 1.

a) Préparation de la solution de poly(méthacrylate de méthyle) et de plastifiant dans de l'acide dichloroacétique.

On prépare 5 ml de solution en mélangeant 1 g de poly(méthacrylate de méthyle) et 0,35 g de dibutylphtalate avec de l'acide dichloroacétique, par agitation vigoureuse.

25

b) Préparation du matériau composite conducteur.

On mélange 0,5 ml de la solution de poly(méthacrylate de méthyle) et de plastifiant dans de l'acide dichloroacétique avec 0,683 ml de la solution d'acide dichloroacétique contenant 2,14 mg d'émeraaldine

30

base et 5,56 mg de l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho. On homogénéise le mélange par agitation vigoureuse.

On coule des films à partir de ce mélange
5 par évaporation lente de l'acide dichloroacétique à 40°C. Les films secs ont une teneur en éméraldine base de 1,5 % en poids.

La conductivité des films ainsi obtenus, mesurée en utilisant la technique standard à quatre
10 pointes, est de 0,55 S/cm.

Exemple comparatif 3.

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 3 pour préparer un matériau composite à
15 partir des mêmes solutions, sauf que l'on n'introduit pas de plastifiant (dibutylphtalte). La conductivité des films obtenus ayant une teneur en éméraldine base de 1,5 % en poids, est de 0,05 S/cm, c'est-à-dire un ordre de grandeur inférieur à la valeur obtenue dans
20 l'exemple 3.

Références citées

- [1] : Synthetic Metals, 21, 1987, pp. 21-30.
- [2] : Polymer, 34, n°20, 1993, pp. 4235-4240
- 25 [3] : Synthetic Metals, 48, 1992, pp. 91-97.
- [4] : Kulszewicz-Bajer et al, Synthetic Metals, 101, 1999, pp. 713-714.
- [5] : J. Chem. Phys., 103, 22, 1995, pp. 9855-9863.
- [6] : Polymer Preprints, 36, 1995, pp. 396-397.
- 30 [7] : J. Phys. : Condens. Matter, 10, 1998, pp. 8293-8303.
- [8] : Physical Review B, 50, 1994, pp. 13931-13941.
- [9] : WO-A-98/05040
- [10] : P.M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou
35 et D. Djurado dans Synthetic Metals, 95, 1998, pp. 29-45.

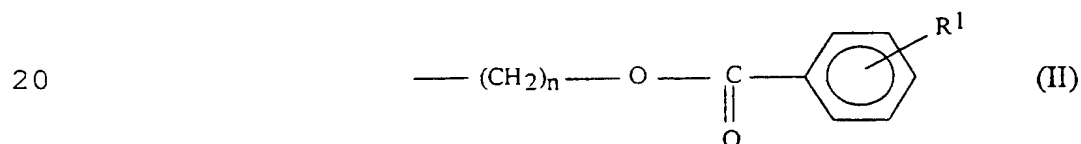
REVENDICATIONS

1. Composition pour la fabrication de films de polyaniline, constituée par une solution dans un solvant organique d'une polyaniline sous la forme émeraaldine base et d'un dopant constitué par un acide sulfonique ou phosphonique répondant à la formule :



dans laquelle :

- R¹ représente -SO₃H ou PO₃H₂,
- 15 - R² est un groupe alkyle linéaire ou ramifié et m est égal à 1 ou 2, ou
- R² est un groupe de formule :



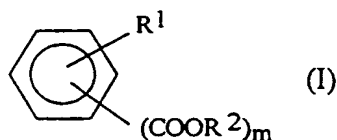
dans laquelle R¹ est tel que défini ci-dessus et n est un nombre entier allant de 1 à 16, et m est égal à 1, à l'exception des esters di(n-amyle), di(n-décyle), di(butoxy-2-éthyle) et di-2-(butoxy-2-éthoxy)éthyle de l'acide 5-sulfoisophtalique et des esters de l'acide 5-sulfoisophtalique et de rocanol.

2. Composition pour la fabrication d'un matériau composite conducteur comprenant :

- un solvant organique,

- une polyaniline sous la forme éméraldine base,
- un dopant constitué par un acide sulfonique ou phosphonique répondant à la formule :

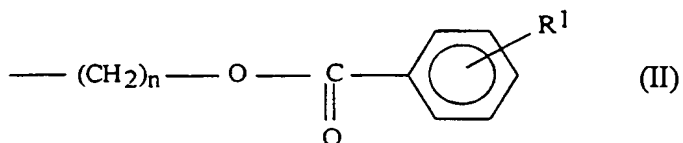
5



dans laquelle :

- R^1 représente $-SO_3H$ ou PO_3H_2 ,
- R^2 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié et m est égal à 1 ou 2, ou
- R^2 est un groupe de formule :

15

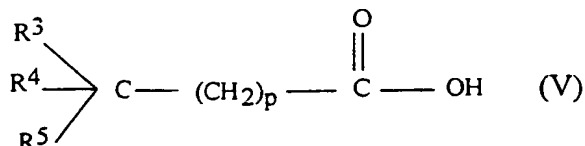


dans laquelle R^1 est tel que défini ci-dessus et n est un nombre entier allant de 1 à 16, et m est égal à 1,

- un polymère isolant, et
- un plastifiant du polymère isolant.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le solvant est un dérivé halogéné d'un acide carboxylique de formule :

25



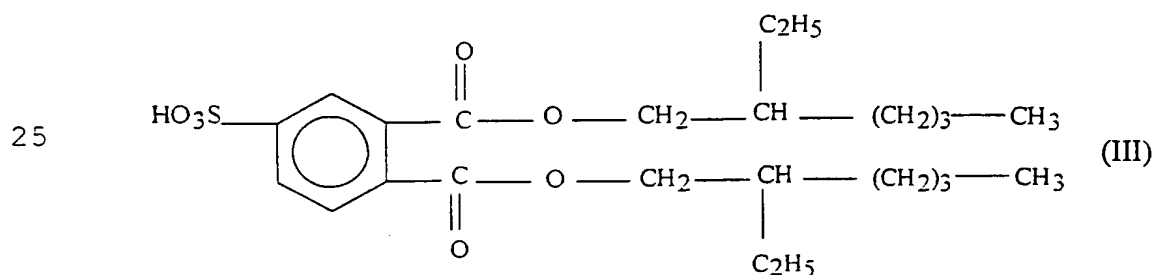
dans laquelle R^3 , R^4 et R^5 qui peuvent être identiques ou différents, représentent H ou un atome d'halogène choisi parmi F, Cl et Br, au moins l'un des R^3 , R^4 et R^5 représentant un atome d'halogène, et p est égal à
 5 0,1 ou 2.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle le solvant est choisi parmi les acides dichloroacétique, trifluoroacétique, difluoroacétique, chlorodifluoroacétique, 2-chloropropionique, 2-
 10 bromobutyrique et 2,2-dichloro-propionique.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'acide sulfonique ou phosphonique répond à la formule (I) dans laquelle m est égal à 2.

15 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'acide sulfonique ou phosphonique répond à la formule (I) dans laquelle m est égal à 1.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'acide sulfonique
 20 répond à la formule :



8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le solvant est l'acide dichloro-acétique.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle les teneurs en polyaniline et en dopant de la solution sont telles que le rapport molaire du dopant à la polyaniline sous la forme émeraaldine base est dans la gamme de 0,4 à 0,6.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle la teneur en polyaniline de la solution est de 0,1 à 1 % en poids.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, dans laquelle le polymère isolant est choisi parmi le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle), les polymères celluloses, les poly(chlorure de vinyle), les polycarbonates, les polyesters et les polyuréthanes.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, dans laquelle le plastifiant est choisi parmi les diesters des acides phtaliques, les diesters d'acides dicarboxyliques, et les triesters de l'acide phosphorique.

13. Procédé de fabrication d'un matériau composite conducteur contenant une polyaniline, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

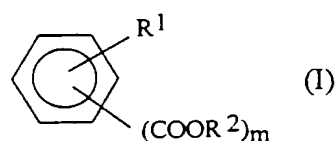
- préparer une composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 12, et
- former à partir de ladite composition le matériau composite conducteur par évaporation du solvant.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on prépare la composition en

mélangeant une première solution de polyaniline et du dopant dans le solvant à une deuxième solution dans le même solvant du polymère isolant et du plastifiant.

15 15. Matériau composite conducteur de l'électricité comprenant une matrice de polymère isolant dans laquelle sont répartis une polyaniline conductrice dopée par un acide sulfonique ou phosphonique répondant à la formule :

10

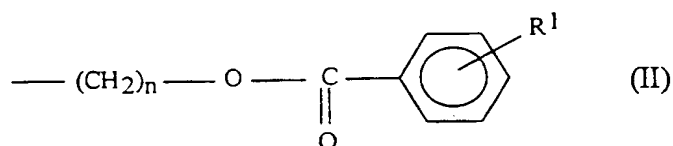


dans laquelle :

15

- R^1 représente $-SO_3H$ ou PO_3H_2 ,
- R^2 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié et m est égal à 1 ou 2, ou
- R^2 est un groupe de formule :

20



25 dans laquelle R^1 est tel que défini ci-dessus et n est un nombre entier allant de 1 à 16, et m est égal à 1, et un plastifiant du polymère isolant.

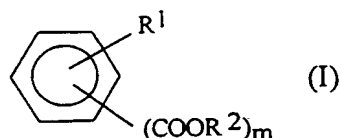
30 16. Matériau composite selon la revendication 15, dans lequel le polymère isolant est le poly(méthacrylate de méthyle).

17. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 15 et 16, qui comprend :

- a) 0,06 à 10 % en poids de polyaniline et de dopant,
- 5 b) 55 à 99,9 % en poids de polymère isolant, et,
- c) jusqu'à 44,94 % en poids de plastifiant du polymère isolant.

18. Film de polyaniline dopé par un acide sulfonique ou phosphonique répondant à la formule :

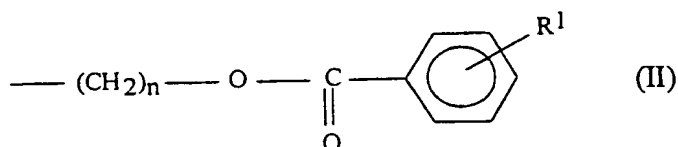
10



15 dans laquelle :

- R^1 représente $-SO_3H$ ou PO_3H_2 ,
- R^2 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié et m est égal à 1 ou 2, ou
- R^2 est un groupe de formule :

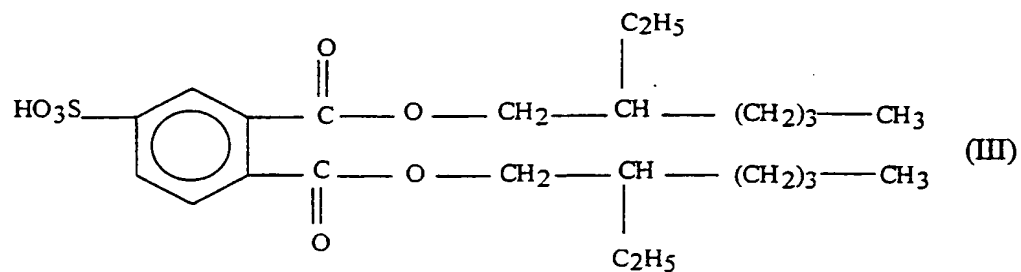
20



25 dans laquelle R^1 est tel que défini ci-dessus et n est un nombre entier allant de 1 à 16, et m est égal à 1, à l'exception des esters di(n -amyle), di(n -décyle), di(butoxy-2-éthyle) et di-2-(butoxy-2-éthoxy)éthyle de l'acide 5-sulfoisophtalique et des esters de l'acide 5-
30 sulfoisophtalique et de rocanol.

19. Film de polyaniline selon la revendication 18, dopé par l'acide sulfonique de formule :

5



10



1 / 1

FIG. 1

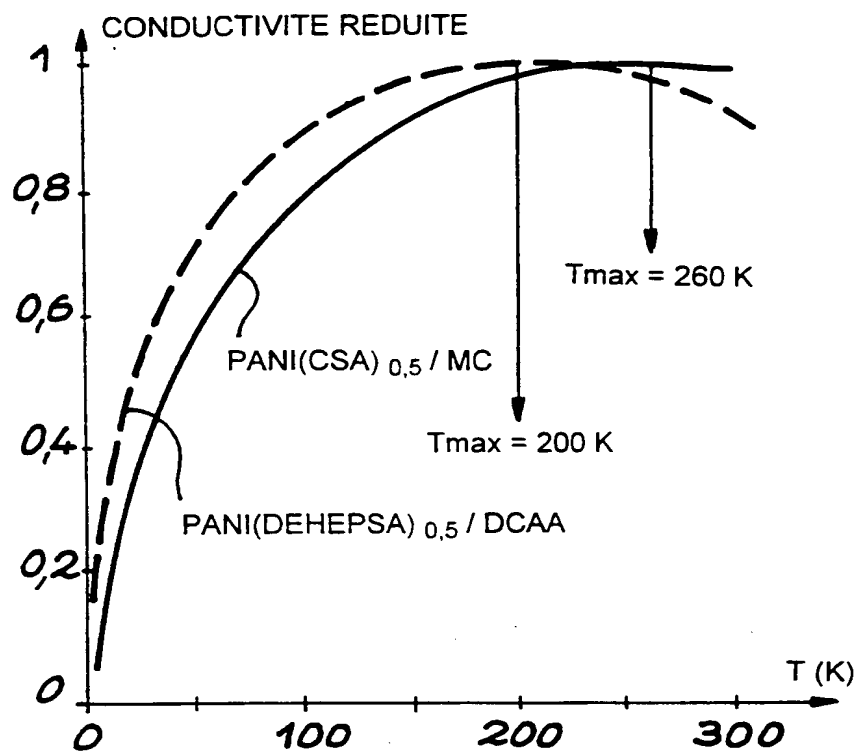
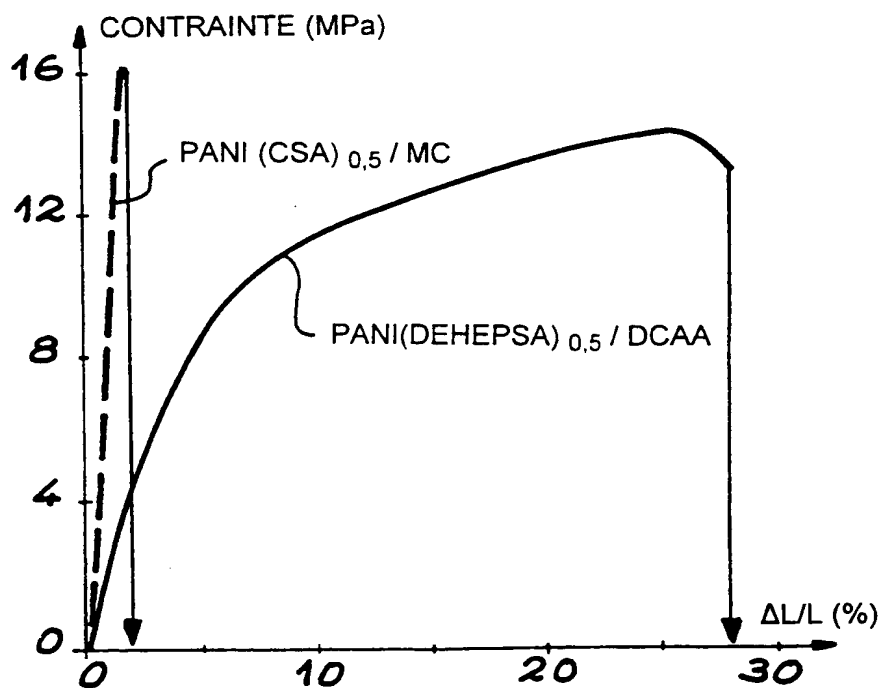


FIG. 2





International Application No.
PCT/FR 00/02017

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
TPC 7 H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Y. CAO, ET AL.: "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers" SYNTHETIC METALS, vol. 48, 1992, pages 91-97, XP000195647 Elsevier Sequoia, Lausanne, CH ISSN: 0379-6779 cited in the application the whole document</p>	1,15,18
A	<p>WO 98 05040 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 5 February 1998 (1998-02-05) cited in the application the whole document</p>	1,15,18

-/-

X Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

† later document published after the international filing date of priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2000

Date of mailing of the international search report

22/11/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nat. Application No
PCT/FR 00/02017

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 783 111 A (O. IKKALA, ET AL.) 21 July 1998 (1998-07-21) column 15, line 16 - line 32	1,15,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Application No

PCT/FR 00/02017

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9805040 A	05-02-1998	FR 2751660 A EP 0916141 A	30-01-1998 19-05-1999
US 5783111 A	21-07-1998	CN 1130390 A, B DE 69422108 D DE 69422108 T EP 0643397 A WO 9506685 A JP 7126384 A	04-09-1996 20-01-2000 31-05-2000 15-03-1995 09-03-1995 16-05-1995



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/FR 00/02017

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01B1/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 H01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	Y. CAO, ET AL.: "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers" SYNTHETIC METALS, vol. 48, 1992, pages 91-97, XP000195647 Elsevier Sequoia, Lausanne, CH ISSN: 0379-6779 cité dans la demande le document en entier	1,15,18
A	WO 98 05040 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 5 février 1998 (1998-02-05) cité dans la demande le document en entier	1,15,18

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

English, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/FR 00/02017

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 783 111 A (O. IKKALA, ET AL.) 21 juillet 1998 (1998-07-21) colonne 15, ligne 16 - ligne 32	1,15,18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/02017

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9805040 A	05-02-1998	FR 2751660 A EP 0916141 A	30-01-1998 19-05-1999
US 5783111 A	21-07-1998	CN 1130390 A,B DE 69422108 D DE 69422108 T EP 0643397 A WO 9506685 A JP 7126384 A	04-09-1996 20-01-2000 31-05-2000 15-03-1995 09-03-1995 16-05-1995



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 05 avril 2001 (05.04.01)	
Demande internationale no PCT/FR00/02017	Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13315.3MDT
Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 juillet 2000 (12.07.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 13 juillet 1999 (13.07.99)
Déposant OLINGA, Thomas etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

31 janvier 2001 (31.01.01)

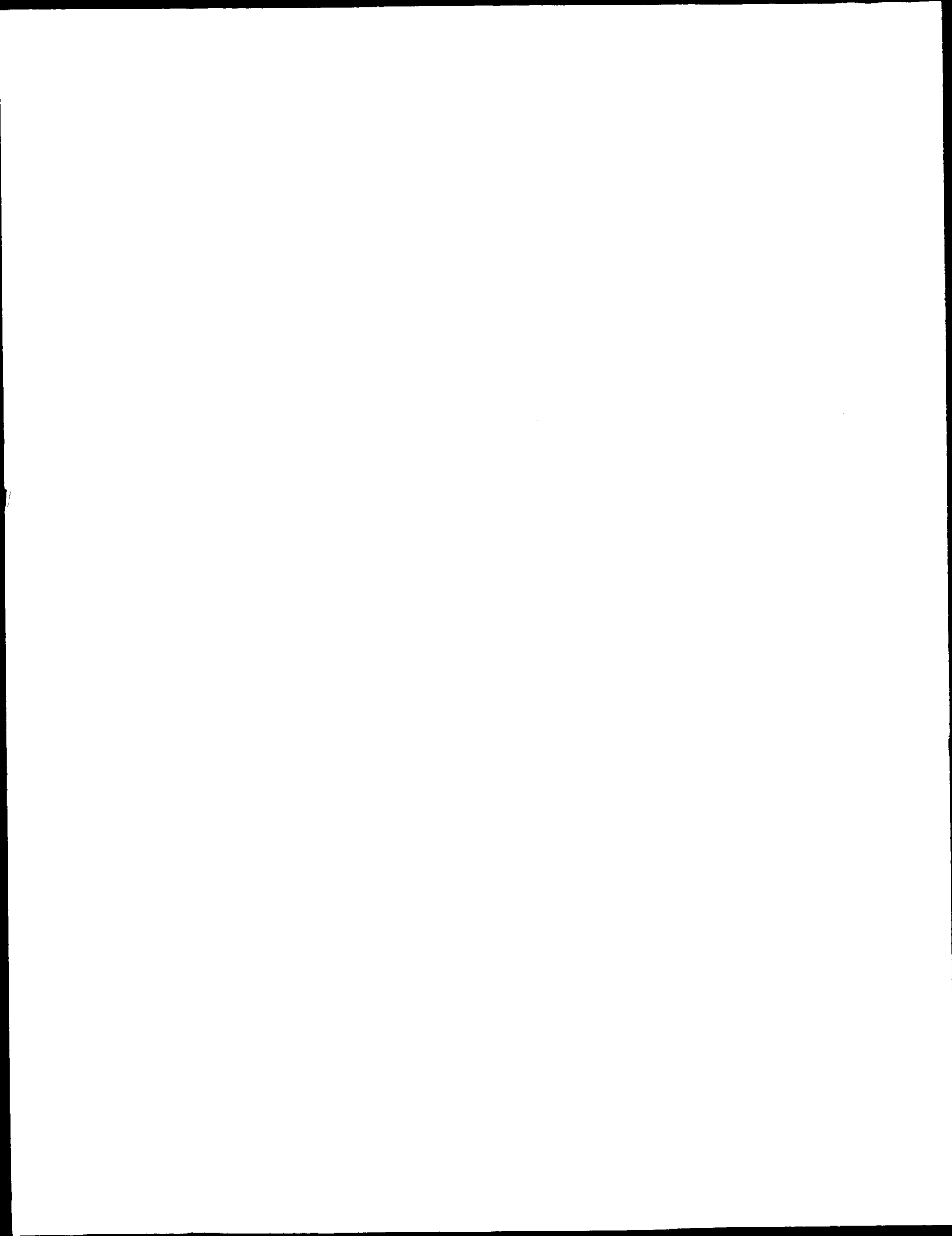
☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé R. Forax
no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	no de téléphone: (41-22) 338.83.38




PCT

REC'D 26 SEP 2001

WIPO PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13315.3MDT		POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/02017	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12/07/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 13/07/1999	
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB H01B1/12			
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE			
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>			
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale 			
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 31/01/2001		Date d'achèvement du présent rapport 24.09.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Fonctionnaire autorisé Sperry, P N° de téléphone +49 89 2399 8298	





I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-22 version initiale

Revendications, N°:

1-19 version initiale

Dessins, feuilles:

1/1 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02017

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n^{os} :
☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-19
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-19
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-19
	Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée



Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence au document suivant:

D1: WO 98 05040 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 5 février 1998
(1998-02-05) cité dans la demande

Le document D1 décrit une composition pour la fabrication de films de polyaniline constituée par une solution dans un solvant organique (p. ex . m-crésol) d'une polyaniline sous la forme émeraaldine base et d'un dopant constitué par un acide sulfonique ou phosphonique tel que l'acide camphosulfonique (voir exemple 3). La composition revendiquée se différencie de D1 par la structure de l'acide sulfonique ou phosphonique répondant à la formule 1.

Il a été montré que les films obtenus à partir de l'acide camphosulfonique comme dopant se casse au pliage contrairement au film obtenu avec un acide répondant à la formule (I). Une activité inventive peut par conséquent être reconnue par rapport à D1.



La demande d'examen préliminaire international doit être présentée directement à l'administration chargée de l'examen préliminaire international qui est compétente ou, si plusieurs administrations sont compétentes, à l'une d'entre elles, au choix du déposant. Le déposant peut indiquer le nom complet ou le code à deux lettres de cette administration au dessus de la ligne qui suit :

IPEA/

PCT

CHAPITRE II

DEMANDE D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

selon l'article 31 du Traité de coopération en matière de brevets :
Le soussigné requiert que la demande internationale spécifiée ci-après fasse l'objet d'un examen préliminaire international conformément au Traité de coopération en matière de brevets et fait élection de tous les États éligibles sauf indication contraire.

Réservé à l'administration chargée de l'examen préliminaire international

Administration chargée de l'examen préliminaire international		Date de réception de la demande d'examen préliminaire international	
Cadre n° I IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		Référence du dossier du déposant ou du mandataire B 13315.3 MDT	
Demande internationale n° PCT/FR00/02017	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 juillet 2000 (12.07.00)	Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 13 juillet 1999 (13.07.99)	
Titre de l'invention Utilisation d'acides sulfoniques et phosphoniques comme dopants de films conducteurs de polyaniline et de matériaux composites conducteurs à base de polyaniline			
Cadre n° II DÉPOSANT(S)			
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom, pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.) COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33, rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème FRANCE		n° de téléphone 01 69 08 82 96	
		n° de télécopieur 01 69 08 82 92	
		n° de téléimprimeur	
Nationalité (nom de l'État) : FR		Domicile (nom de l'État) : FR	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom, pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.) CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3, rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16 FRANCE			
Nationalité (nom de l'État) : FR		Domicile (nom de l'État) : FR	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom, pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.) OLINGA Thomas 12, rue Gabriel Péri 38000 GRENOBLE FRANCE			
Nationalité (nom de l'État) : FR		Domicile (nom de l'État) : FR	
<input checked="" type="checkbox"/> D'autres déposants sont indiqués sur une feuille annexe.			



Suite du cadre n° II DÉPOSANT(S)

Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la demande d'examen préliminaire international

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

PRON Adam
55, rue de Stalingrad
38100 GRENOBLE
FRANCE

Nationalité (nom de l'État) :

FR

Domicile (nom de l'État) :

FR

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

TRAVERS Jean-Pierre
14, rue Stendhal
38400 SAINT-MARTIN D'HERES
FRANCE

Nationalité (nom de l'État) :

FR

Domicile (nom de l'État) :

FR

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

Nationalité (nom de l'État) :

Domicile (nom de l'État) :

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

Nationalité (nom de l'État) :

Domicile (nom de l'État) :

☐ D'autres déposants sont indiqués sur une autre feuille annexe.



Cadre n° III MANDATAIRE OU REPRÉSENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne indiquée ci-dessous est ☒ mandataire ☐ représentant commun
 et ☒ a été désignée à une date antérieure; elle représente aussi le ou les déposants pour l'examen préliminaire international.
☐ est désignée par la présente; toute désignation antérieure de mandataires ou d'un représentant commun est de ce fait révoquée.
☐ est désignée par la présente, spécialement pour la procédure devant l'administration chargée de l'examen préliminaire international, en sus du ou des mandataires ou du représentant commun désignés antérieurement.

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

DES TERMES Monique

c/o BREVATOME
 3, rue du Docteur Lancereaux
 75008 PARIS
 FRANCE

n° de téléphone

01 53 83 94 00

n° de télécopieur

01 45 63 83 33

n° de téléimprimeur

☐ Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est ou n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

Cadre n° IV BASE DE L'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**Déclaration concernant les modifications : ***

1. Le déposant souhaite que l'examen préliminaire international commence sur la base suivante :

☐ la demande internationale telle qu'elle a été déposée initialement

la description ☐ telle qu'elle a été déposée initialement
☐ telle qu'elle a été modifiée en vertu de l'article 34

les revendications ☐ telles qu'elles ont été déposées initialement
☐ telles qu'elles ont été modifiées en vertu de l'article 19 (avec, le cas échéant, la déclaration jointe aux modifications)
☐ telles qu'elles ont été modifiées en vertu de l'article 34

les dessins ☐ tels qu'ils ont été déposés initialement
☐ tels qu'ils ont été modifiés en vertu de l'article 34

2. ☐ Le déposant souhaite que les modifications apportées aux revendications en vertu de l'article 19 soient considérées comme écartées.

3. ☐ Le déposant souhaite que le commencement de l'examen préliminaire international soit différé jusqu'à l'expiration d'un délai de 20 mois à compter de la date de priorité, à moins que l'administration chargée de l'examen préliminaire international ne reçoive une copie des modifications effectuées en vertu de l'article 19 ou une déclaration du déposant, aux termes de laquelle celui-ci ne souhaite pas effectuer de modifications en vertu de l'article 19 (règle 69.1.d)). (Ne pas cocher cette case lorsque le délai visé à l'article 19 a expiré.)

* Lorsque aucune case n'est cochée, l'examen préliminaire international commencera sur la base de la demande internationale telle qu'elle a été déposée initialement ou, si l'administration chargée de l'examen préliminaire international reçoit copie des modifications apportées aux revendications en vertu de l'article 19 ou des modifications apportées à la demande internationale en vertu de l'article 34 avant d'avoir commencé à rédiger une opinion écrite ou le rapport d'examen préliminaire international, sur la base de la demande internationale ainsi modifiée.

Langue : l'examen préliminaire international sera effectué en Français

☒ la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée.

☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale.

☐ la langue de publication de la demande internationale.

☐ la langue de la traduction (qui va être) remise aux fins de l'examen préliminaire international.

Cadre n° V ÉLECTION D'ÉTATS

Le déposant élit tous les États éligibles (c'est-à-dire tous les États qui ont été désignés et qui sont liés par le chapitre II du PCT) à l'exclusion des États ci-après que le déposant souhaite ne pas élire :



Cadre n° VI BORDEREAU

Aux fins de l'examen préliminaire international, les éléments suivants, établis dans la langue indiquée au cadre n° IV, sont joints à la présente demande d'examen :

- | | | |
|--|---|----------|
| 1. traduction de la demande internationale | : | feuilles |
| 2. modifications selon l'article 34 | : | feuilles |
| 3. copie (ou, si elle est exigée, traduction) des modifications selon l'article 19 | : | feuilles |
| 4. copie (ou, si elle est exigée, traduction) de la déclaration selon l'article 19 | : | feuilles |
| 5. lettre | : | feuilles |
| 6. autres pièces (<i>préciser</i>) | : | feuilles |

Réservé à l'administration chargée de l'examen préliminaire international

reçu	non reçu
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Le ou les éléments cochés ci-après sont aussi joints à la demande d'examen préliminaire international :

- | | |
|---|--|
| 1. <input checked="" type="checkbox"/> feuille de calcul des taxes | 4. <input type="checkbox"/> explication de l'absence d'une signature |
| 2. <input type="checkbox"/> pouvoir distinct signé | 5. <input type="checkbox"/> listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés sous forme déchiffrable par ordinateur |
| 3. <input type="checkbox"/> copie du pouvoir général, numéro de référence, le cas échéant : | 6. <input type="checkbox"/> autres éléments (<i>préciser</i>) : |

Cadre n° VII SIGNATURE DU DÉPOSANT, DU MANDATAIRE OU DU REPRÉSENTANT COMMUN

À côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la demande d'examen préliminaire international, à quel titre l'intéressé signe.


DES TERMES Monique

Réservé à l'administration chargée de l'examen préliminaire international

- Date effective de réception de la DEMANDE D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL :
- Date modifiée de réception de la demande d'examen préliminaire international, en cas de CORRECTIONS apportées en vertu de la règle 60.1.b) :
- ☐ La demande d'examen préliminaire international a été reçue PLUS DE 19 mois après la date de priorité et les points 4 et 5 ne sont pas applicables. ☐ Le déposant a été informé en conséquence.
- ☐ La demande d'examen préliminaire international a été reçue dans le délai de 19 mois à compter de la date de priorité, prorogé en vertu de la règle 80.5.
- ☐ Bien que la demande d'examen préliminaire international ait été reçue plus de 19 mois après la date de priorité, le retard à l'arrivée est EXCUSE en vertu de la règle 82.

Réservé au Bureau international

Demande d'examen préliminaire international reçue de l'administration chargée de l'examen préliminaire international le :



PCT

CHAPITRE II

FEUILLE DE CALCUL DES TAXES

Annexe de la demande d'examen préliminaire international

<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">Demande internationale n°</td> <td style="width: 50%;">PCT/FR00/02017</td> </tr> <tr> <td>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</td> <td>B 13315.3 MDT</td> </tr> </table>	Demande internationale n°	PCT/FR00/02017	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	B 13315.3 MDT	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Réservé à l'administration chargée de l'examen préliminaire international </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;"> Timbre à date de l'administration chargée de l'examen préliminaire international </div>														
Demande internationale n°	PCT/FR00/02017																		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire	B 13315.3 MDT																		
Déposant Commissariat à l'Energie Atomique-Centre National de la Recherche Scientifique-OLINGA Thomas-PRON Adam-TRAVERS Jean-Pierre																			
Calcul des taxes prescrites <table style="width: 100%; margin-top: 10px;"> <tr> <td style="width: 60%;">1. Taxe d'examen préliminaire</td> <td style="width: 20%; text-align: center;">1 533 Euros</td> <td style="width: 20%; text-align: center;">P</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="height: 20px;"></td> </tr> <tr> <td>2. Taxe de traitement <i>(Les déposants de certains États ont droit à une réduction de 75% de la taxe de traitement. Lorsque le déposant a (ou tous les déposants ont) droit à cette réduction, le montant devant figurer sous H est égal à 25% de la taxe de traitement.)</i></td> <td style="text-align: center;">148 Euros</td> <td style="text-align: center;">H</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="height: 20px;"></td> </tr> <tr> <td>3. Total des taxes prescrites Additionner les montants portés dans les cadres P et H et inscrire le résultat dans le cadre TOTAL</td> <td style="text-align: center;">1 681 Euros</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">TOTAL</td> <td></td> </tr> </table>		1. Taxe d'examen préliminaire	1 533 Euros	P				2. Taxe de traitement <i>(Les déposants de certains États ont droit à une réduction de 75% de la taxe de traitement. Lorsque le déposant a (ou tous les déposants ont) droit à cette réduction, le montant devant figurer sous H est égal à 25% de la taxe de traitement.)</i>	148 Euros	H				3. Total des taxes prescrites Additionner les montants portés dans les cadres P et H et inscrire le résultat dans le cadre TOTAL	1 681 Euros			TOTAL	
1. Taxe d'examen préliminaire	1 533 Euros	P																	
2. Taxe de traitement <i>(Les déposants de certains États ont droit à une réduction de 75% de la taxe de traitement. Lorsque le déposant a (ou tous les déposants ont) droit à cette réduction, le montant devant figurer sous H est égal à 25% de la taxe de traitement.)</i>	148 Euros	H																	
3. Total des taxes prescrites Additionner les montants portés dans les cadres P et H et inscrire le résultat dans le cadre TOTAL	1 681 Euros																		
	TOTAL																		
Mode de paiement <table style="width: 100%; margin-top: 10px;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> autorisation de débiter un compte de dépôt auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir plus bas) <input type="checkbox"/> chèque <input type="checkbox"/> mandat postal <input type="checkbox"/> traite bancaire </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> espèces <input type="checkbox"/> timbres fiscaux <input type="checkbox"/> coupons <input type="checkbox"/> autre (préciser): </td> </tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/> autorisation de débiter un compte de dépôt auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir plus bas) <input type="checkbox"/> chèque <input type="checkbox"/> mandat postal <input type="checkbox"/> traite bancaire	<input type="checkbox"/> espèces <input type="checkbox"/> timbres fiscaux <input type="checkbox"/> coupons <input type="checkbox"/> autre (préciser):																
<input checked="" type="checkbox"/> autorisation de débiter un compte de dépôt auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir plus bas) <input type="checkbox"/> chèque <input type="checkbox"/> mandat postal <input type="checkbox"/> traite bancaire	<input type="checkbox"/> espèces <input type="checkbox"/> timbres fiscaux <input type="checkbox"/> coupons <input type="checkbox"/> autre (préciser):																		
Autorisation concernant un compte de dépôt <i>(les administrations chargées de l'examen préliminaire international ne permettent pas toutes l'utilisation de ce mode de paiement)</i> L'administration chargée de l'examen préliminaire international/ <table style="width: 100%; margin-top: 10px;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> est autorisée à débiter mon compte de dépôt du total des taxes indiqué ci-dessus. <input type="checkbox"/> <i>(cette case ne peut être cochée que si les conditions relatives aux comptes de dépôt établies par l'administration chargée de l'examen préliminaire international le permettent)</i> est autorisée à débiter mon compte de dépôt de tout montant manquant – ou à le créditer de tout excédent – dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus. </td> </tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/> est autorisée à débiter mon compte de dépôt du total des taxes indiqué ci-dessus. <input type="checkbox"/> <i>(cette case ne peut être cochée que si les conditions relatives aux comptes de dépôt établies par l'administration chargée de l'examen préliminaire international le permettent)</i> est autorisée à débiter mon compte de dépôt de tout montant manquant – ou à le créditer de tout excédent – dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus.																	
<input checked="" type="checkbox"/> est autorisée à débiter mon compte de dépôt du total des taxes indiqué ci-dessus. <input type="checkbox"/> <i>(cette case ne peut être cochée que si les conditions relatives aux comptes de dépôt établies par l'administration chargée de l'examen préliminaire international le permettent)</i> est autorisée à débiter mon compte de dépôt de tout montant manquant – ou à le créditer de tout excédent – dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus.																			
2804.0035 Numéro du compte de dépôt	23 janvier 2001 Date (jour/mois/année)	<div style="text-align: center;"> DES TERMES Monique Signature </div>																	



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

PCT

Destinataire:

DES TERMES, Monique
BREVATOME
3, rue du Docteur Lancereaux
F-75008 Paris
FRANCE

BREVATOME

26 SEP. 2001

3, rue du Docteur Lancereaux
75008 PARIS

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE
INTERNATIONAL
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année)

24.09.2001

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
B13315.3MDT

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.
PCT/FR00/02017

Date du dépôt international (jour/mois/année)
12/07/2000

Date de priorité (jour/mois/année)
13/07/1999

Déposant

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.

2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.

3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international



Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Connolly, M

Tél. +49 89 2399-8021





7



6

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13315.3MDT	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/02017	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 12/07/2000	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 13/07/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB H01B1/12		
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale 		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 31/01/2001	Date d'achèvement du présent rapport 24.09.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Sperry, P N° de téléphone +49 89 2399 8298 	



1
.

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/02017

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-22 version initiale

Revendications, N°:

1-19 version initiale

Dessins, feuilles:

1/1 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02017

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-19
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-19
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-19
	Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée



Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence au document suivant:

D1: WO 98 05040 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 5 février 1998
(1998-02-05) cité dans la demande

Le document D1 décrit une composition pour la fabrication de films de polyaniline constituée par une solution dans un solvant organique (p. ex. m-crésol) d'une polyaniline sous la forme émeraaldine base et d'un dopant constitué par un acide sulfonique ou phosphonique tel que l'acide camphosulfonique (voir exemple 3). La composition revendiquée se différencie de D1 par la structure de l'acide sulfonique ou phosphonique répondant à la formule 1.

Il a été montré que les films obtenus à partir de l'acide camphosulfonique comme dopant se casse au pliage contrairement au film obtenu avec un acide répondant à la formule (I). Une activité inventive peut par conséquent être reconnue par rapport à D1.



TRAITÉ DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS

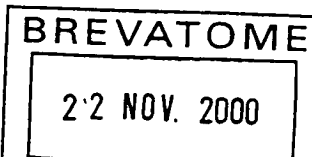
Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
LA RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
OU DE LA DECLARATION

(règle 44.1 du PCT)

Destinataire BREVATOME A l'att. de DES TERMES, Monique 3, rue du Docteur Lancereaux F-75008 Paris FRANCE
--



Date d'expédition (jour/mois/année) 22/11/2000	3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS
POUR SUITE A DONNER voir les paragraphes 1 et 4 ci-après	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13315.3MDT	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12/07/2000
Demande internationale n° PCT/FR 00/02017	
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE	

1. ☒ Il est notifié au déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.

Dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 :
Le déposant peut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):

Quand? Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes figurant sur la feuille d'accompagnement.

Où? Directement auprès du Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse
n° de télécopieur: (41-22)740.14.35

Pour des instructions plus détaillées, voir les notes sur la feuille d'accompagnement.

2. ☐ Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue à l'article 17.2)a), est transmise ci-joint.

3. ☐ **En ce qui concerne la réserve** pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié au déposant que

☐ la réserve ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête du déposant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices désignés.

☐ la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.

4. **Mesure(s) consécutive(s) :** Il est rappelé au déposant ce qui suit:

Peu après l'expiration d'un délai de **18 mois** à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le Bureau international. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international une déclaration de retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles 90bis.1 et 90bis.3, respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale.

Dans un délai de **19 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire international s'il souhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité (ou même au-delà dans certains offices).

Dans un délai de **20 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture de la phase nationale auprès de tous les offices désignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire international ou dans une élection ultérieure avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou qui ne pouvaient pas être élus parce qu'ils ne sont pas liés par le chapitre II.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Ralf Ockers
---	--



Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces dernières qui priment. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou à une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains Etats.

Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiées que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la demande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

Quand?

Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

Comment?

Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renuméroter les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Quels documents doivent/puvent accompagner les modifications?

Lettre (instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande internationale est l'anglais, la lettre doit être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.



La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque revendication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle;
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

Les exemples suivants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:

1. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
2. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11."
3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]:
"Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées." ou
"Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]:
"Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 18 et 19 supprimées; revendications 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

"Déclaration selon l'article 19.1)" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces dernières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

Elle doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)".

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce dernier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

Conséquence du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée

Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

Conséquence au regard de la traduction de la demande internationale lors de l'ouverture de la phase nationale

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

